

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania prihlášky: 2. 7. 1999
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 198 31 291.1
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: 13. 7. 1998
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: DE
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: 11. 9. 2001
Vestník ÚPV SR č.: 09/2001
(62) Číslo pôvodnej prihlášky
v prípade vylúčenej prihlášky:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: PCT/EP99/04591
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky
podľa PCT: WO00/04100

(11), (21) Číslo dokumentu:

2020-2000

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl. 7 :

**C09B 67/30,
D06P 1/22**

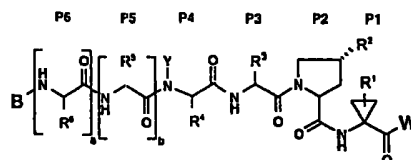
(71) Prihlasovateľ: BASF AKTIENGESSELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Pôvodca: Gäng Manfred, Bobenheim-Roxheim, DE;
Krüger Rudolf, Weisenheim, DE;
Miederer Peter, Haßloch, DE;

(74) Zástupca: Žovicová Viera, Mgr., Bratislava, SK;

(54) Názov: Koncentrované roztoky leukoindiga

(57) Anotácia:
Koncentrované roztoky leukoindiga vhodné na farbenie celulóзовých textilných materiálov pozostávajú z 25 až 55 % hmotn. leukoindiga vo forme leukoindigovej soli, množstva zmesi aspoň dvoch hydroxidov alkalických kovov, ktoré je stechiometricky dostatočné na konverziu leukoindiga na neutrálnu leukoindigovú soľ, kde žiadny z hydroxidov alkalických kovov nepresahuje 70 % molárných, a vody.



(1)

Koncentrované roztoky leukoindiga

Oblasť techniky

Predložený vynález sa týka nových koncentrovaných roztokov leukoindiga pozostávajúcich v zásade z 25 až 55 % hmotnostných leukoindiga vo forme leukoindigovej soli, množstva zmesi aspoň dvoch hydroxidov alkalických kovov, ktoré je v zásade stechiometricky dostatočné na konverziu leukoindiga na neutrálnu leukoindigovú soľ, kde žiadny z hydroxidov alkalických kovov nepresahuje 70 % molárnych, a vody.

Tento vynález sa ďalej týka prípravy týchto leukoindigových roztokov a ich použitia na farbenie celulóзовých textilných materiálov.

Doterajší stav techniky

Indigo je známe kypové farbivo, ktoré sa používa na farbenie celulóзовých textilných materiálov, najmä bavlnených snovaných priadzí na výrobky z modrého denimu.

Aby sa mohlo vo vode nerozpustné indigo použiť na farbenie, musí sa najprv redukovať (kypovať), čím sa skonvertuje na vo vode rozpustnú leukoformu, ktorá má afinitu voči vláknam a ktorá sa po nanesení na farbený materiál oxiduje späť na vo vode nerozpustný farbiaci pigment.

WO-A-94/23114 uvádza ekologicky výhodný farbiaci proces, ktorý využíva indigo vo forme lúhového vodného roztoku leukoindiga získaného katalytickou redukciou suspenzie indiga a ktorý dramaticky znižuje hladiny sulfátov alebo organických látok v odpadovej vode v porovnaní s konvenčnými farbiacimi procesmi.

Keďže však doposiaľ nebolo možné pripraviť koncentrované roztoky leukoindiga, ktoré sú stabilné a nemajú tendenciu kryštalizovať, leukoindigové roztoky použité vo WO-A-94/23114 majú tiež obsah leukoindiga len 20 % hmotnostných.

Podstata vynálezu

Cieľom predloženého vynálezu je poskytnúť vysoko koncentrované roztoky leukoindiga, ktoré umožňujú ďalšie zníženie objemov aplikačných roztokov potrebných na farbenie a preto sú ešte efektívnejšie v znižovaní rizika pretečenia farbiaceho kúpeľa a tiež prispievajú k zníženiu nákladov na dopravu farbiaceho roztoku od výrobcu do farbiarne.

Zistili sme, že tento cieľ sa dosahuje koncentrovanými roztokmi leukoindiga definovanými na začiatku.

Tento vynález ďalej poskytuje postup na prípravu týchto leukoindigových roztokov katalytickou hydrogenáciou alkalických vodných suspenzií indiga, ktorý pozostáva z uskutočnenia hydrogenácie vo fázach – najprv hydrogenovaním suspenzie s koncentráciou 20 až 30 % hmotnostných indiga obsahujúcej od 4 do 10 % hmotnostných zmesi aspoň dvoch hydroxidov alkalických kovov, kde koncentrácia žiadneho z hydroxidov alkalických kovov nepresahuje 70 % molárnych, čím sa vytvorí leukoindigo, potom sa pridá ďalšie indigo, aby sa dosiahol požadovaný obsah indiga a tiež v prípade potreby zmes hydroxidov alkalických kovov, a pokračovaním hydrogenácie.

Predložený vynález tiež poskytuje ďalší postup prípravy, ktorý pozostáva z katalytickej hydrogenácie alkalického suspenzie indiga s koncentráciou 20 až 30 % hmotnostných obsahujúcej od 4 do 10 % hmotnostných zmesi hydroxidov alkalických kovov opísanej vyššie a upravenia získaného roztoku leukoindiga na požadovaný obsah leukoindiga odparovaním.

Predložený vynález nakoniec poskytuje použitie roztokov leukoindiga na farbenie celulóзовých textilných materiálov.

Leukoindigové roztoky podľa predloženého vynálezu obsahujú od 25 do 55 % hmotnostných, s výhodou od 30 do 55 % hmotnostných, s osobitnou výhodou od 35 do 50 % hmotnostných a s najväčšou výhodou od 40 do 45 % hmotnostných leukoindiga vo forme solí alkalického kovu a leukoindiga.

Druhou podstatnou zložkou roztokov leukoindiga podľa predloženého vynálezu je zmes hydroxidov alkalických kovov, ktorou sa leukoindigová kypová kyselina konvertuje na leukoindigovú kypovú soľ.

Zmes hydroxidov alkalických kovov podľa predloženého vynálezu obsahuje aspoň dva rôzne hydroxidy alkalických kovov s výhradou, že obsah žiadneho z hydroxidov alkalických kovov by v zmesi nemal presahovať 70 % molárnych.

Medzi vhodné hydroxidy alkalických kovov patrí napríklad hydroxid lítny, hydroxid sodný a hydroxid draselný, ktoré môžu byť prítomné ako zmes troch zložiek alebo vo forme príslušných kombinácií dvoch zložiek, kedy sa uprednostňujú zmesi hydroxidu sodného a hydroxidu draselného.

V zmesiach dvoch hydroxidov alkalických kovov je pomer jedného hydroxidu s výhodou v rozmedzí od 70 do 30 % molárnych a druhého zodpovedajúco od 30 do 70 % molárnych. Osobitne výhodné sú úrovne od 60 do 40 % molárnych na jednej strane a od 40 do 60 % molárnych na strane druhej. Najvýhodnejšie je, keď sú dva hydroxidy (najmä hydroxid sodný a hydroxid draselný) prítomné v približne rovnakých hmotnostných množstvách, t.j. ich hmotnostný pomer je v rozmedzí od 0,8 : 1 do 1,2 : 1, najmä okolo 1 : 1.

Leukoindigové roztoky podľa predloženého vynálezu obsahujú zmes hydroxidov alkalických kovov v množstve, ktoré je v zásade stechiometricky dostatočné na úplné vytvorenie neutrálnej kypovej soli, všeobecne od 1,5 do 2,5 mol zmesi hydroxidov alkalických kovov na mól leukoindiga.

Leukoindigové roztoky podľa predloženého vynálezu sú prekvapujúco veľmi stabilné a na rozdiel od známych leukoindigových roztokov, v ktorých je leukoindigo prítomné ako čistá sodná soľ, nemajú tendenciu kryštalizovať. Napríklad leukoindigové roztoky podľa predloženého vynálezu až do koncentrácie asi 40 % hmotnostných majú neobmedzenú životnosť pri skladovaní pod dusíkom pri nízkych teplotách až okolo 10 °C (roztoky s koncentráciou 30 – 35 % hmotnostných možno dokonca prepravovať a manipulovať s nimi, keď mrzne); roztoky s koncentráciou od 50 do 55 % hmotnostných sa lepšie skladujú pri asi 40 do 60 °C, aby sa predišlo kryštalizácii.

Leukoindigové roztoky podľa predloženého vynálezu možno s výhodou pripraviť dvoma postupmi tiež uvedenými v predložennom vynáleze.

V jednom z procesov sa príprava dosahuje katalytickou hydrogenáciou uskutočnenou vo viacerých štádiách. S výhodou sa používa nasledujúci postup:

Najprv sa alkalická vodná suspenzia indiga s nízkou koncentráciou obsahujúca asi 20 - 30 % hmotnostných indiga a 4 - 10 % hmotnostných zmesi hydroxidov alkalických kovov podľa predloženého vynálezu hydrogenuje konvenčným spôsobom s použitím niklového katalyzátora (Raneyov nikel) pri tlaku vodíka väčšinou 2 - 6 barov a teplote, ktorá je vo všeobecnosti v intervale od 60 do 90 °C. Ďalej nasleduje pridanie množstva indiga chýbajúceho na dosiahnutie požadovaného obsahu leukoindiga buď vo forme tuhej látky alebo vodnej suspenzie, a ak sa v prvom kroku použilo nedostatočné množstvo hydroxidu alkalického kovu, doplnkového množstva zmesi hydroxidov alkalických kovov, a pokračovanie hydrogenácie. Po odfiltrovaní katalyzátora sa roztok leukoindiga uchováva pod ochrannou atmosférou, napríklad pod dusíkom.

Vo všeobecnosti dva hydrogenačné kroky spolu trvajú od 10 do 12 hodín.

V ďalšom postupe sa najprv pripraví roztok leukoindiga s koncentráciou 20 - 30 % hmotnostných katalytickou hydrogenáciou podobne ako vo vyššie opísanom postupe a potom sa nakoncentruje odparovaním po získanie požadovaného obsahu leukoindiga. Destilačné odstraňovanie vody s výhodou prebieha za neprítomnosti kyslíka pri asi 60 až 1000 mbar a od 45 do 100 °C.

Oba postupy podľa vynálezu poskytujú jednoduchý a reprodukovateľný spôsob prípravy nových roztokov leukoindiga.

S výhodou ich možno použiť na farbenie celulóзовých textilných materiálov, na ktoré možno použiť postup opísaný vo WO-A-94/23114.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príprava roztokov leukoindiga podľa vynálezu

Príklad 1

Do 1 l skleneného autoklávu vybaveného diskovým miešadlom sa pridalo 262 g vodnej suspenzie indiga s koncentráciou 23 % hmotnostných, ktorá obsahovala 48 g (1,2 mol) hydroxidu sodného a 45 g (0,8 mol) hydroxidu draselného, 6 g Raneyovho niklu vo forme vodnej suspenzie s koncentráciou 50 % hmotnostných a zmes sa prepláchla dusíkom, vyhriala sa na 70 °C a hydrogenovala sa pod tlakom vodíka 3 bar v priebehu 8 hodín.

Po dekompresii, prepláchnutí dusíkom a ochladení na 30 °C sa pridalo ďalších 262 g granúl indiga, 48 g hydroxidu sodného a 45 g hydroxidu draselného a tiež ďalšie 2 g Raneyovho niklu do leukoindigového roztoku s koncentráciou 23 % hmotnostných získaného v prvom hydrogenačnom kroku. Po prepláchnutí dusíkom sa leukoindigový roztok hydrogenoval pri 70 °C pod tlakom vodíka 3 bary v priebehu ďalších 3 hodín.

Po dekompresii, prepláchnutí dusíkom a ochladením na teplotu miestnosti sa katalyzátor odfiltroval.

Výsledný roztok leukoindiga s koncentráciou 46 % nevykazoval žiadnu tendenciu kryštalizovať pri skladovaní pod dusíkom pri teplote miestnosti.

Príklad 2

500 ml roztoku leukoindiga získaného v prvom kroku príkladu 1 sa prepláchlo dusíkom a potom sa vystavilo tlaku najprv 120 mbar a potom 80 mbar a teplote kúpeľa 120 °C, aby sa v priebehu 2 hodín oddestilovalo 213 ml vody. Zvyšný roztok sa ochladil na teplotu miestnosti pod dusíkom.

Výsledný roztok leukoindiga s koncentráciou 40 % nevykazoval žiadnu tendenciu kryštalizovať po štyroch mesiacoch skladovania pod dusíkom pri teplote miestnosti.

Príklad 3

Do 1 l hydrogenačnej banky vybavenej intenzívnym miešadlom sa dala zmes 474 g vodného roztoku soli leukoindiga s koncentráciou 23 % hmotnostných (draselná soľ/sodná soľ, hmotnostný pomer 1 : 1), 90 g vodného roztoku hydroxidu alkalického kovu s koncentráciou 45 % (KOH/NaOH, hmotnostný pomer 1 : 1) a 220 g suchého indiga s 10 g Raneyovho niklu s koncentráciou 50 % hmotnostných a zmes sa prepláchla dusíkom, zahriala sa na 70 °C a hydrogenovala sa vodíkom pod atmosférickým tlakom počas asi 4 hodín.

Po prepláchnutí dusíkom, ochladení na 40 – 50 °C sa katalyzátor odfiltroval a koncentrácia roztoku leukoindigovej soli sa upravila na 40 % hmotnostných pridaním vody.

Príklad 4

333 g vody sa oddestilovalo zo 750 g vodného roztoku leukoindigovej soli s koncentráciou 25 % (draselná soľ/sodná soľ, hmotnostný pomer 1 : 1) pri teplote kúpeľa 140 °C za atmosférického tlaku pretláčaním slabého prúdu dusíka ponad roztok. Získal sa roztok leukoindiga s koncentráciou 45 % hmotnostných.

Príklad 5

Zmes 500 g vody, 132 g suchého indiga, 12,8 g tuhého hydroxidu sodného, 17,9 g tuhého hydroxidu draselného a 7,7 g tuhého hydroxidu lítneho s pridaním 5 g Raneyovho niklu vo forme vodnej suspenzie s koncentráciou 50 % hmotnostných sa prepláchla dusíkom, zahriala na 70 °C a hydrogenovala sa pri atmosférickom tlaku počas asi 3,5 h.

Získaný roztok leukoindiga s koncentráciou približne 20 % hmotnostných sa upravil na obsah leukoindiga 45 % hmotnostných podobne ako v príklade 4 destilačným odstránením 226 g vody.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Koncentrované roztoky leukoindiga, vyznačujúce sa tým, že pozostávajú v zásade z 25 až 55 % hmotnostných leukoindiga vo forme leukoindigovej soli, množstva zmesi aspoň dvoch hydroxidov alkalických kovov, ktoré je v zásade stechiometricky dostatočné na konverziu leukoindiga na neutrálnu leukoindigovú soľ, kde žiadny z hydroxidov alkalických kovov nepresahuje 70 % molárnych, a vody.
2. Leukoindigové roztoky podľa nároku 1, vyznačujúce sa tým, že hydroxidy alkalických kovov sú vybrané zo skupiny pozostávajúcej z hydroxidu lítneho, hydroxidu sodného a hydroxidu draselného.
3. Leukoindigové roztoky podľa nároku 1 alebo 2, vyznačujúce sa tým, že obsahujú hydroxid sodný a hydroxid draselný.
4. Leukoindigové roztoky podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 3, vyznačujúce sa tým, že obsahujú hydroxid sodný a hydroxid draselný v molárnom pomere od 3 : 2 do 2 : 3.
5. Leukoindigové roztoky podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 4, vyznačujúce sa tým, že obsahujú od 35 do 45 % hmotnostných leukoindiga.
6. Postup na prípravu leukoindigových roztokov podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5 katalytickou hydrogenáciou alkalických vodných suspenzií indiga, vyznačujúci sa tým, že pozostáva z uskutočnenia hydrogenácie vo fázach - najprv hydrogenovaním suspenzie s koncentráciou 20 až 30 % hmotnostných indiga obsahujúcej od 4 do 10 % hmotnostných zmesi aspoň dvoch hydroxidov alkalických kovov, kde koncentrácia žiadneho z hydroxidov alkalických kovov nepresahuje 70 % molárnych, čím sa vytvorí leukoindigo, potom sa pridá ďalšie indigo na dosiahnutie požadovaného obsahu indiga a tiež v prípade potreby zmes hydroxidov alkalických kovov, a pokračovaním hydrogenácie.

7. Postup na prípravu leukoindigových roztokov podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 5, vyznačujúci sa tým, pozostáva z katalytickej hydrogenácie vodnej suspenzie leukoindiga s koncentráciou 20 až 30 % hmotnostných obsahujúcej od 4 do 10 % hmotnostných zmesi aspoň dvoch hydroxidov alkalických kovov, kde koncentrácia žiadneho z hydroxidov alkalických kovov nepresahuje 70 % molárnych, a upravením výslednej koncentrácie roztoku leukoindiga na požadovaný obsah leukoindiga odparovaním.