

公告本

修正

申請日期	86.6.16
案 號	86108313
類 別	C09B67/28, D06P3/60

88.8.29 充

A4
C4

(88年8月修正頁)

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 455619

一、發明 名稱	中 文	呈顆粒形式之無色甕染料製劑及其製備及用途
	英 文	"LEUCO VAT DYE PREPARATIONS IN GRANULE FORM AND THE PREPARATION AND USE THEREOF"
二、發明人 創作	姓 名	1.曼佛羅德 蓋恩 2.艾奇哈德 貝克曼 3.魯道夫 克魯格 4.彼德 梅德爾
	國 籍	1.2.3.4.均德國
三、申請人	住、居所	1.德國波本翰-羅克夏市安德塔奇布雷奇街11號 2.德國鈕史泰德市艾歐伯朵夫街11號 3.德國威森翰市莎迪洛勒街5號 4.德國哈布拉奇市巴爾巴洛沙街3號
	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
三、申請人	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
三、申請人	代 表 人 姓 名	1.安德瑞斯·拜伯拜奇 2.維拉·史塔克

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☒有 ☐無主張優先權

德

1996.6.18

196 24 208.8

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

本發明係關於呈顆粒形式之新穎無色甕染料製劑，包括：
：作主成分之無色甕染料，鹼金屬氫氧化物及作還原劑之由
10至100重量% α -羥基-C₁-C₄-烷基亞磺酸，其鹽或衍生物
之一及0至90重量% 亞硫酸氫鹽形成之混合物。

本發明又關於此等無色甕染料製劑之形成及其使纖維素
織物染色之用途。

靛類染料(特別是靛藍本身及其溴衍生物如亮靛藍)及蒽醌
類染料(特別是硝基蒽醌紫染料(C.I. 甕綠9))均為周曉之甕染
料，均用於使纖維素織物染色上。

染色時，首先水不溶性甕染料必須還原(甕化)以轉化成水
溶性無色型，對纖維才具有親和性，而進入受染物後，又氧
化回至水不溶性甕染料色素。

於原來之染色過程中，甕染料於染色浴上游容器之鹼性
介質中，加無機還原劑例如亞硫酸氫鹽(二硫亞磺酸鈉)及二
氧硫脲或其他有機還原劑例如羥基丙酮使之甕化。由於某些
無色染料在空氣通道中及染色浴表面上與空氣接觸時會氧化
，則於染色期間靠機器部位之還原劑會消耗，必須予以再甕
染，此即亦必須加少量還原劑至染色浴之因。

用上述還原劑之甕染料進行甕化之一缺點，係染坊廢之
高污染，若用亞硫酸氫鹽，則硫酸污染(以靛藍染坊廢水計
量，約3500至5000毫克/升)，若用羥基丙酮，則耗氧物質污
染(以靛藍染坊廢水計量，COD約8000毫克/升)。

至於靛藍，亦記述無色型之粉狀固體至糊狀製劑，包括
：多羥基化合物，例如甘油，特別是蔗糖衍生物，如糖蜜，

五、發明說明(2)

與作穩定劑之鹼或鋅粉混合(DE-C-200 914 或 -235 047)。再則，GB-B-276 023 揭示粉狀無色染料製劑之製備，係使未還原之甕染料、二醇、鹼、亞硫酸氫鹽及硫酸鈉之混合物加熱，於開放式容器中使之乾燥，接著碾磨。

前項製劑，因即使是乾燥製劑也會結塊，很慢溶解於染色浴中，對染坊廢水之硫酸鹽含量降低有效，但通常難以計量。後項製劑，由於此等製劑已包括由上述混合物中之染料還原得之硫酸鹽，已有額外之硫酸鹽加入，事實上硫酸鹽水平會增加。

WO-A-94/23114 號揭示一種染色方式，其中靛藍以自催化性氫化反應獲得之鹼性水溶液成預還原形式使用。此消除帶有機物質之廢水，同時硫酸鹽水平降至於染色過程期間與空氣接觸所需之亞硫酸氫鹽量。然而，亦有一缺點，乃所用之無色靛藍溶液對氧敏感，必須於無氧下貯存及處理。此外，此溶液之高水壓艙物對於貯存及運輸二方面均是阻礙。

最後，WO-A-95/05421 記述呈顆粒形式之無色靛藍製劑，包括：作主成分之無色靛藍及鹼金屬氫氧化物。此等顆粒同樣的情形，在空氣中特別是高濕度下，長期貯存時對氧之穩定性並不總是令人滿意。

再則，未公告專利申請案 DE-1 9502 968.2 號記述亞硫酸氫鹽穩定之無色靛藍顆粒。

本發明之一目的係提供不具上述缺點，對氧穩定且有用於染色之無色甕染料製劑。

吾人頃發現此目的由呈顆粒形式之無色甕染料製劑達成

五、發明說明(3)

，此製劑包括：作主成分之無色甕染料，鹼金屬氫氧化物及作還原劑之由10至100重量% α -羥基- C_1 - C_4 -烷基亞磺酸，其鹽或衍生物之一及0至90重量%亞硫酸氫鹽形成之混合物。

本發明亦提供一種形成無色甕染料製劑之方法，包括：使無色甕染料之鹼性水溶液及還原劑於水及/或有機溶劑之溶液或懸浮液一齊於無氧下混合完全而濃縮至乾。

本發明最後提供一種使纖維素織物染色之方法，包括：以無色甕染料製劑染色。

本發明之製劑一般包括：20至80重量%(較佳50至70重量%)無色甕染料，5至55重量%(較佳5至20重量%)還原劑及3至20重量%(較佳4至10重量%)鹼金屬氫氧化物。

全宜之無色甕染料，不僅包含無色型蒽醌類甕染料，亦包含無色型靛類甕染料。

合宜之甕染料較佳之實例，為C.I. 甕綠9，特別是靛藍及四溴靛藍(亮靛藍)。

本發明之製劑所包含之還原劑，包括 α -羥基- C_1 - C_4 -烷基亞磺酸(後文簡稱作亞磺酸)，較佳包括其鹽，例如鹼土金屬鹽類如鎂或鈣鹽，其鋅鹽或特別是其鹼金屬鹽類如鈉或鉀鹽，但亦可以其他衍生物形式使用，例如與氯之反應產物如氯基三甲亞磺酸三鈉。

特定言之，較佳實例為 α -羥乙基亞磺酸、 α -羥丙基亞磺酸及 α -羥丁基亞磺酸及其鈉鹽，特別是羥甲基亞磺酸及羥甲基亞磺酸鈉。

當然，亦可使用亞磺酸之混合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

新穎之亞磺酸無色甕染料製劑特具穩定性。於製備及貯存時均穩定，不僅長期乾燥時可存留，亦可於濕熱空氣中貯存(適用於熱帶地方)。

又包括作還原劑之亞硫酸氫鹽之新穎製劑，更特別容易快速溶解(自動溶解)。於處理或染色期間，任何再氧化部分會立即還原回復。

亞磺酸及亞硫酸氫鹽之混合物，較佳之組成爲：85至15，較佳80至20，極特佳60至40，重量%亞磺酸，及較佳15至85，更佳20至80，極特佳40至60，重量%亞硫酸氫鹽。

合宜之鹼金屬氫氧化物特定爲氫氧化鉀又特別爲氫氧化鈉。當然，亦可使用鹼金屬氫氧化物之混合物。

氫氧化物使無色甕染料轉化成易溶性鹼金屬鹽類。例如，依鹼金屬氫氧化物量之不同，無色靛藍形成單及/或二鹽。

因此，無色甕染料及鹼金屬氫氧化物間之莫耳比，宜落於約1:1至1:10範圍，較佳落於1:1至所有游離羰基轉化成鹽形式所需之莫耳比範圍。

一般而言，以無色甕染料計之，還原劑數量確切低於50重量%，特別是不大於25重量%，則顆粒製劑貯存期間，足以使無色甕染料穩定(防止再氧化)。還原劑數量於本發明製劑之上述含量重範圍(約40至55重量%)之較高端，即以無色甕染料計之，至多約65重量%，且作一般還原劑之亞磺酸及亞硫酸氫鹽，其中亞硫酸氫鹽含量至少50重量%，則於染色過程期間與空氣接觸一定發生再氧化之甕染料部分會直接彌補。此還原劑數量會稍微變動使之適應所用之染色

五、發明說明(5)

機器。

例如，就特佳之無色靛藍製劑而言，羥甲基亞磺酸鈉及亞硫酸氫鹽之較佳還原劑混合物，穩定所需之量，以無色靛藍計之，通常於5至30重量%，特定於10至20重量%，相當於具較佳組成之製劑，即55至75重量%無色靛藍，10至20重量%還原劑混合物及10至20重量%鹼金屬氫氧化物。

本發明之無色甕染料製劑構成易計量，貯存穩定(於50℃空氣存在下，會穩定數週)之染料製劑，與未還原之甕染料比較，對染坊廢水之污染至實質上較低程度，且快速溶於染色浴中。

使無色甕染料對再氧化穩定之要件，乃與還原劑永久如一之完全混合，此由本發明之呈顆粒形式一定獲得(通常主要包括平均粒徑一般0.1至2毫米，較佳0.5至1.5毫米之球狀顆粒)。

就包括亞硫酸氫鹽及亞磺酸之新穎製劑而言，於染色期間亞硫酸氫鹽之比例只用以補償再氧化作用，可接著混合成固體顆粒，此足可由還原劑混合物或僅亞磺酸使之穩定。此等混合物特別簡單適應特定染色機器要件。

本發明之無色靛藍製劑，可由直接使自無色靛藍或其衍生物經催化性氫化反應且分離去除催化劑後製備得之水溶液乾燥形成之。

催化性氫化反應本身，例如可依一般已知方式，使鹼性靛藍糊塊(通常含10至35重量%靛藍，2至10重量%鹼金屬氫氧化物)以阮尼鎳作催化劑，通常於2至10巴氫氣壓及60

五、發明說明(6)

至90°C溫度下，進行還原反應。

所得無色靛藍溶液通常包括10至35，較佳15至30，特佳20至25，重量%無色靛藍。

適宜乾燥之無色甕染料起始溶液，可依蒽醌類甕染料之類似方式獲得之。

形成無色甕染料製劑之新穎方法，係鹼性無色甕染料溶液與由經選擇之還原劑於水及/或有機溶劑形成之溶液或懸浮液，較佳以保護性氣體如氮使成惰性，一齊於無氧下，完全混合濃縮至乾。

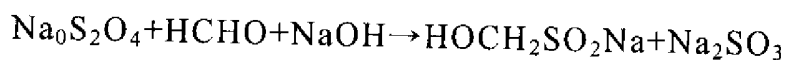
無色甕染料溶液及還原劑溶液(或懸浮液)，較佳於乾燥過程期間或之前混合，但還原劑亦可以固體直接加至無色甕染料溶液。

形成還原劑溶液或懸浮液之合宜有機溶劑，特別包含水可溶混之溶劑。較佳之實例為C₁-C₄-醇類，特別是甲醇，以及二醇類，特別是乙二醇，及二醇醚，當然亦可以混合物形式使用。

另一不同之方法，包括：於無色靛藍溶液乾燥期間，就地形成亞磺酸或其鹽。

此可依簡單方式，以合宜之混合比率，加亞硫酸氫鹽，對應之C₁-C₄-醛(單或二醛)如甲醛、乙二醛、乙醛、丙醛、丙二醛、丁醛或丁二醛及鹼金屬氫氧化物至無色靛藍溶液。

於乾燥期間發生之反應、茲以較佳之羥甲基亞磺酸，藉下述反應方程式說明之，



五、發明說明(7)

若所加之醛少於化學計算需要量，乾燥後獲得之製劑會包括作還原劑之亞磺酸及亞硫酸氫鹽。

乾燥所須之產物溫度依是否減壓而不同，若減壓則通常為50至90℃，若未減壓則105至130℃。

乾燥過程期間，必須確定液相及所得固體完全混合。

因此，合宜之大規模設備，包含例如轉筒式乾燥器、葉片式乾燥器及force-cleaned接觸式乾燥器，各種乾燥方式較佳於減壓(約10至500毫巴)下進行。通常建議於所選之特定乾燥溫度及約1至2小時後乾燥時間進行實際乾燥。視需要，可於乾燥設備之內外部另進行粗略粉碎。

依本發明之方法，亦可於噴霧式乾燥器如噴霧塔，特別是流化床噴霧造粒器，其中用熱之惰性氣體(較佳為氮)蒸發水，而有利進行。依此方式，乾燥產物以所要之顆粒大小獲得。

乾燥產物取出前，建議冷卻至一般 $<50^{\circ}\text{C}$ ，以避免於熱狀態下再度氧化。

本發明之方法提供一種以簡單方式連續製造呈顆粒形式之新穎無色甕染料製劑。一般而言，乾燥產物只有少量未還原之甕染料(約 <4 重量%)。

本發明之無色甕染料製劑，有用於使纖維素織物染色。所得之染色物符合必要條件。廢水中含硫之無機化合物水平，與使用未還原之染料比較，戲劇性地降低。依無色甕染料製劑所選之組成不同。亦可不又加還原劑至染色浴進行。

實例

五、發明說明(8)

A)根據本發明之無色靛藍製劑之製備

實例1

21重量%無色靛藍(以游離酸計算), 4重量%氫氧化鈉, 1.85重量%羥甲基亞磺酸鈉(99%純度), 1.85重量%亞硫酸氫鹽(以100%計算)及71.3重量%水之溶液, 以10毫巴送至油浴溫度加熱至120°C之對氮惰性之旋轉式蒸發器, 於70 rpm速度濃縮至乾。於後乾燥時間2小時後, 狀態條件下, 溫度降至<40°C。

經粗略粉碎後, 所得顆粒之平均顆粒大小為2毫米。於 Soxleth 中, 有水之萃取物顯示水不溶性含量(副產物及再度氧化之靛藍)<1重量%。顆粒包括: 約72.4重量%無色靛藍、4.3重量%羥甲基亞磺酸鈉、4.3重量%亞硫酸氫鹽及13.8重量%氫氧化鈉。

實例2

22重量%無色靛藍(以游離酸計算), 7重量%氫氧化鈉, 4重量%亞硫酸氫鹽(87%純度), 及1.9重量%甲醛之溶液, 成30%強度水溶液, 依實例1之類似方式使之乾燥。

經粗略粉碎後, 所得顆粒之平均顆粒直徑為1.5毫米。於 Soxleth 中, 有水之萃取物顯示水不溶性含量<4重量%。顆粒包括: 約64重量%無色靛藍、7重量%羥甲基亞磺酸鈉、7重量%亞硫酸鈉及20重量%氫氧化鈉。

實例3

21重量%無色靛藍(以游離酸計算), 4.5重量%氫氧化鈉及74.5重量%水之溶液, 與3.2重量%氮基三甲基亞磺酸之

五、發明說明(9)

溶液(以100%計算為20重量%強度水溶液)，然後，依實例1之類似方式使之乾燥。

經粗略粉碎後，所得顆粒之平均顆粒直徑為1.5毫米。於 Soxleth 中，有水之萃取物顯示水不溶性含量約4重量%。顆粒包括：約73重量%無色靛藍、11重量%氮基三甲基亞磺酸及15重量%氫氧化鈉。

實例4

22重量%無色靛藍(以游離酸計算)，5重量%氫氧化鈉、3.3重量%羥甲基亞磺酸鈉(99%純度)及69.7重量%水之溶液，依實例1之類似方式使之乾燥。

經粗略粉碎後，所得顆粒之平均顆粒直徑為1.5毫米。於 Soxleth 中，有水之萃取物顯示水不溶性含量<1重量%。顆粒包括：約71重量%無色靛藍、10.5重量%羥甲基亞磺酸鈉及16.5重量%氫氧化鈉。

以根據本發明之無色靛藍製劑染色。

實例5

染色以慣常之靛藍染料，1次染色浴2000升液體容量，4倍浸浴及氧化(4通道)進行。以米制計算12條原料棉紗之4000端點通過量為600公斤/小時。固定之靛藍含量為1.8%。

於此等製造條件(標準)下，實例1之無色靛藍顆粒，及另一次運轉，實例2之無色靛藍顆粒，於8小時試驗期間，以23.5公斤/小時噴至染色浴，以保持事先建立之穩定狀態(恒常)條件。額外之還原劑及鹼僅需用以未變色染料之標準染色所需量之半。

五、發明說明 (10)

經染色之紗顯示相同色調，陰影深度及堅牢度，如同依一般方式，於恒常添加下述經染色之紗：

65公斤/小時無色靛藍溶液20%(以游離酸計算)

4公斤/小時88%強度亞硫酸氫鹽

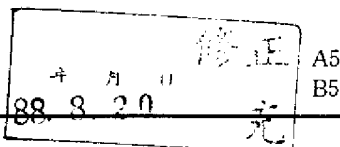
15升/小時38° Be'氫氧化鈉溶液。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

綽



四、中文發明摘要(發明之名稱：

呈顆粒形式之無色甕染料製劑及其製備及用途)

製備用於纖維素織物染色之顆粒，其包含作為基本成分之無色甕染料，鹼金屬氫氧化物，及作為還原劑之由10至100重量% α -羥基-C₁-C₄-烷基亞磺酸，其鹽或衍生物之一及0至90重量%亞硫酸氫鹽形成之混合物。

英文發明摘要(發明之名稱： " LEUCO VAT DYE PREPARATIONS IN GRANULE FORM AND THE PREPARATION AND USE THEREOF ")

Granules comprising as essential constituents a leuco vat dye, an alkali metal hydroxide and a mixture of from 10 to 100 % by weight of an α -hydroxy-C₁-C₄-alkylsulfonic acid, one of its salts or derivatives and from 0 to 90 % by weight of hydrosulfite as reductant, are prepared and used for dyeing cellulosic textile material.

公告本

六、申請專利範圍

1. 一種呈顆粒形式之無色甕染料製劑，其包含作為基本成分之20至80重量%無色甕染料，3至20重量%鹼金屬氫氧化物及5至55重量%之由10至100重量% α -羥基-C₁-C₄-烷基亞磺酸、其鹽或衍生物之一與0至90重量%作為還原劑之亞硫酸氫鹽形成之混合物。
2. 根據申請專利範圍第1項之製劑，其中無色甕染料為無色靛藍或無色型靛藍衍生物。
3. 根據申請專利範圍第1項之製劑，其中 α -羥基-C₁-C₄-烷基亞磺酸為羥甲基亞磺酸或其鹽。
4. 一種製造根據申請專利範圍第1項之無色甕染料製劑之方法，其包括，於惰性氣體氛圍中及/或減壓下，將無色甕染料之鹼性水溶液與還原劑之溶液或懸浮液，於水及/或有機溶劑中一起於無氧下，充分混合濃縮至乾，其中，進行乾燥之產物溫度於施用減壓時為50至90℃而於未施用減壓時則為105至130℃。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中係將無色甕染料之溶液與亞硫酸氫鹽，C₁-C₄-醛，額外之鹼金屬氫氧化物及水混合，且 α -羥基-C₁-C₄-烷基亞磺酸係於乾燥期間就地製備。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其係於噴霧乾燥器中進行。
7. 一種將纖維素織物染色之方法，其包括以根據申請專利範圍第1項之無色甕染料製劑進行染色。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

收

訂

公告本

修正

申請日期	86.6.16
案 號	86108313
類 別	C09B67/28, D06P3/60

88.8.29 充

A4
C4

(88年8月修正頁)

(以上各欄由本局填註)

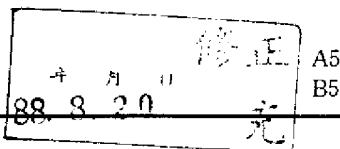
發明專利說明書 455619

一、發明 名稱	中 文	呈顆粒形式之無色甕染料製劑及其製備及用途
	英 文	"LEUCO VAT DYE PREPARATIONS IN GRANULE FORM AND THE PREPARATION AND USE THEREOF"
二、發明人 創作	姓 名	1.曼佛羅德 蓋恩 2.艾奇哈德 貝克曼 3.魯道夫 克魯格 4.彼德 梅德爾
	國 籍	1.2.3.4.均德國
三、申請人	住、居所	1.德國波本翰-羅克夏市安德塔奇布雷奇街11號 2.德國鈕史泰德市艾歐伯朵夫街11號 3.德國威森翰市莎迪洛勒街5號 4.德國哈布拉奇市巴爾巴洛沙街3號
	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	1.安德瑞斯·拜伯拜奇 2.維拉·史塔克

裝

訂

線



四、中文發明摘要(發明之名稱：

呈顆粒形式之無色甕染料製劑及其製備及用途)

製備用於纖維素織物染色之顆粒，其包含作為基本成分之無色甕染料，鹼金屬氫氧化物，及作為還原劑之由10至100重量% α -羥基-C₁-C₄-烷基亞磺酸，其鹽或衍生物之一及0至90重量%亞硫酸氫鹽形成之混合物。

英文發明摘要(發明之名稱："LEUCO VAT DYE PREPARATIONS IN GRANULE FORM AND THE PREPARATION AND USE THEREOF")

Granules comprising as essential constituents a leuco vat dye, an alkali metal hydroxide and a mixture of from 10 to 100 % by weight of an α -hydroxy-C₁-C₄-alkylsulfonic acid, one of its salts or derivatives and from 0 to 90 % by weight of hydrosulfite as reductant, are prepared and used for dyeing cellulosic textile material.