

**MÉTODOS PARA FABRICAR SOLUCIONES DE SAL DE LEUCOÍNDIGO CON
MUY BAJO CONTENIDO DE ANILINA**

CAMPO DE LA INVENCION

La invención está en el campo de las soluciones de sal de leucoíndigo libre de
5 anilina y el índigo obtenido a partir de las mismas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El índigo es un colorante de tina utilizado para teñir materiales textiles que
contienen celulosa.

Para la aplicación sobre un material textil, el índigo se somete a reducción en
10 donde se forma una sal de leucoíndigo soluble en agua. Esta sal se aplica luego
en solución acuosa al material textil. La oxidación de la sal de leucoíndigo da
como resultado la formación de índigo, en donde se obtiene el material textil
teñido.

El índigo producido sintéticamente contiene impurezas basadas en aminas
15 aromáticas debido a los procesos de producción utilizados comúnmente, en
particular anilina y/o N-metilanilina. Por ejemplo, el índigo producido
sintéticamente puede contener hasta 6.000 ppm de anilina y hasta 4.000 ppm de
N-metilanilina. Las aminas aromáticas tales como anilina y N-metilanilina no son
deseables en aplicaciones textiles. Por lo tanto, estas impurezas deberían
20 eliminarse lo más posible del índigo, respectivamente la sal de leucoíndigo
producida a partir de él, antes de la aplicación sobre el material textil.

C. 232.998
AGM

El documento DE 43 36 032 A1 describe en el Ejemplo 1 un proceso para purificar
índigo que comprende extraer una solución acuosa de sal de sodio de leucoíndigo
con un solvente inerte en condiciones de exclusión de oxígeno, y

convencionalmente la regeneración del índigo mediante oxidación. El índigo obtenido está libre de anilina y N–metilanilina.

El documento WO 2004/024826 A2 sugiere eliminar impurezas de aminas aromáticas en la etapa de la solución acuosa de sal de leucoíndigo por
5 destilación, destilación por vapor, extracción o mediante separación con un gas inerte. Esta técnica anterior describe que la concentración de aminas aromáticas puede reducirse por debajo de un contenido de 200 ppm aplicando los métodos de purificación definidos en el mismo. La solución de sal de leucoíndigo purificada puede a continuación someterse a oxidación para obtener índigo que contenga
10 dichas bajas cantidades de aminas aromáticas, si las hay. El leucoíndigo purificado puede presentarse en un material textil antes de la oxidación.

El Ejemplo 1 del documento WO 2004/024826 A2 describe una solución que contiene un 55% en peso de leucoíndigo en forma de una sal mixta de sodio y potasio obtenida de una solución de sal de leucoíndigo no purificada que tiene un
15 contenido de sal del 23% por destilación en condiciones normales presión, en donde en la solución purificada, el contenido de anilina es inferior a 200 ppm y el contenido de N–metilanilina es inferior a 20 ppm.

El Ejemplo 2 describe una solución que contiene 23% en peso de leucoíndigo en forma de una sal de sodio/potasio obtenida a partir de una solución de sal de
20 leucoíndigo no purificada por extracción triple, en donde en la solución purificada el contenido de anilina es 147 ppm. N–metilanilina ya no es detectable.

El Ejemplo 3 describe una solución que contiene 23% en peso de leucoíndigo en forma de una sal de sodio/potasio obtenida a partir de una solución de sal de leucoíndigo no purificada mediante separación con nitrógeno, en donde en la

solución purificada el contenido de anilina es 113 ppm. N-metilanilina ya no es detectable.

El Ejemplo 4 describe una solución de leucoíndigo en forma de una sal de sodio/potasio obtenida por destilación de vapor de una solución de sal de leucoíndigo no purificada. La anilina y la N-metilanilina ya no son detectables. La
5 solución tiene una concentración de leucoíndigo de 7% en peso. Esta solución de baja concentración no es aplicable para lograr tonos medios o profundos. En consecuencia, tal solución de leucoíndigo no sería de interés para aplicaciones a escala industrial.

10 Se sabe además que para el transporte y la aplicación, una solución acuosa de sal de leucoíndigo debe ser lo más estable posible para evitar la cristalización y/o la precipitación indeseadas de la sal. Esto es particularmente importante si la sal de leucoíndigo está presente en el medio acuoso en una concentración relativamente alta. Las soluciones concentradas de sal de leucoíndigo son
15 ventajosas en el proceso de teñido en tina debido a una contaminación reducida del agua residual.

A este respecto, el documento WO 00/04100 sugiere proporcionar una solución acuosa de leucoíndigo en forma de una sal mixta de sodio y potasio, en donde el % en moles de sodio está en el intervalo de 70 a 30, y el % en moles de potasio
20 está correspondientemente en el intervalo de 30 a 70. Esto corresponde a una relación molar de sodio a potasio en el intervalo de 2,33: 1 a 1: 2,33. Dentro de dicho intervalo, a pesar de una concentración relativamente alta de la sal de leucoíndigo de 25 a 40% en peso, dicha solución de sal de leucoíndigo disuelta es estable a temperatura ambiente o es estable en un aumento de temperatura en el
25 intervalo de 40 a 60°C en el caso de una concentración entre 50 y 55% en peso,

es decir, la sal no es propensa a cristalización o precipitación. Esta técnica anterior describe además una relación molar de sodio a potasio en el intervalo de 3: 1 a 1: 3, que corresponde a un intervalo % en moles de sodio de 75 a 25, y potasio de 25 a 75.

- 5 El documento WO 00/04100 divulga adicionalmente con referencia al documento WO 94/23114 que una solución de leucoíndigo en forma de una sal de sodio es estable hasta una concentración del 20% en peso a temperatura ambiente.

El documento WO 00/04100 divulga adicionalmente que a partir de las soluciones de leucoíndigo diluidas puede destilarse agua para concentrarlas. Por ejemplo, a
10 partir de una solución que tiene una concentración de 25% en peso de leucoíndigo, aproximadamente se puede destilar 44% en peso de agua para concentrar la solución hasta 45% en peso (Ejemplo 4).

El Ejemplo 5 del documento WO 00/04100 describe que a partir de una solución acuosa que contiene un 20% en peso de leucoíndigo se destilan alrededor de
15 34% de agua para concentrar la solución a 45% en peso.

El documento WO 00/04100 no menciona las concentraciones de anilina y N-metilanilina.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

Existe una necesidad continua en la industria de proporcionar soluciones de sal
20 de leucoíndigo concentradas en las que el contenido de dicha amina aromática sea lo más bajo posible. Por lo tanto, el problema a resolver por la presente invención fue proporcionar soluciones de sal de leucoíndigo concentradas purificadas e índigo hecho de ellas con un contenido de anilina muy por debajo de 200 ppm, es decir, al menos, menor de 100 ppm y en particular al menos, menor

de 40 ppm o 30 ppm, de modo preferente menos de 20 o 10 ppm o menos de 5 ppm o incluso 0 ppm.

SÍNTESIS DE LA INVENCION

Los inventores descubrieron que la cantidad de agua que se separa por destilación de una solución de sal de leucoíndigo tiene una influencia crucial sobre la cantidad residual de amina aromática en la solución de leucoíndigo. Los inventores descubrieron que pueden prepararse soluciones acuosas de leucoíndigo que tienen un contenido muy bajo de amina aromática tal como anilina y N-metilanilina si se agrega agua a una solución de leucoíndigo no purificada que comprende dicha amina comúnmente utilizada en la industria para obtener una solución diluida de leucoíndigo, y posteriormente el agua se separa por destilación en un peso que al menos es igual al peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo antes de la adición de agua. Cuanto más agua se agrega y posteriormente se destila, más bajo es el contenido de amina aromática. Las soluciones concentradas así obtenidas contienen menos de 40 ppm de amina aromática, de modo preferente menos de 30 ppm, o menos de 10 ppm o menos de 5 ppm. En una forma de realización preferida, se pueden preparar soluciones en las que dicha amina aromática ya no es detectable. Tales soluciones pueden denominarse como libres de anilina. Por consiguiente, el término "*menos de 100 ppm y en particular menos de 40 ppm o menos de 30 ppm o menos de 20 ppm o menos de 10 ppm*" abarca como límite inferior un límite en el que la amina aromática ya no es detectable, es decir, 0 ppm medido de acuerdo con ISO 14362-1: 2017 (E).

Otra ventaja particular del método de acuerdo con la invención es que puede prepararse una solución concentrada, por ejemplo en el intervalo de 10 a 65% en

peso tal como 15 a 60% en peso o 20 a 55% en peso o 25 a 50% en peso, que cumple los requisitos de teñido en términos de tonos medios y profundos, y están libres de anilina. También se pueden cumplir los requisitos de una contaminación reducida de aguas residuales en las fábricas de teñido.

5 De acuerdo con esto, la invención se refiere a los siguientes ítems:

1. Método de eliminación de una amina aromática en forma de anilina o anilina y N–metilanilina a partir de una solución acuosa de leucoíndigo que comprende dicha amina aromática para obtener una solución de leucoíndigo purificada, donde dicho leucoíndigo está en forma de una sal de metal alcalino, el

10 método que comprende la etapa (A1):

(A1) someter la solución acuosa de leucoíndigo a destilación;

donde la etapa (A1) comprende además una de las siguientes etapas (B1), (C1) o (D1):

(B1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo antes de la destilación de
15 acuerdo con la etapa (A1);

(C1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo simultáneamente a la destilación de acuerdo con la etapa (A1);

(D1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo después de la destilación de acuerdo con la etapa (A1) y redestilar la solución obtenida;

20 en donde el agua se separa por destilación en un peso que al menos es igual al peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).

2. Método para preparar una solución acuosa de leucoíndigo libre de anilina o libre de anilina y N–metilanilina a partir de una solución acuosa de leucoíndigo que contiene anilina o anilina y N–metilanilina, determinándose la concentración

25 de anilina o anilina y N–metilanilina de acuerdo con ISO 14362–1: 2017 (E), en

donde dicho leucoíndigo está en forma de una sal de metal alcalino, comprendiendo el método la etapa (A1):

(A1) someter la solución acuosa de leucoíndigo a destilación;

en donde la etapa (A1) comprende además una de las siguientes etapas (B1),

5 (C1) o (D1):

(B1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo antes de la destilación de acuerdo con la etapa (A1);

(C1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo simultáneamente a la destilación de acuerdo con la etapa (A1);

10 (D1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo después de la destilación de acuerdo con la etapa (A1) y redestilar la solución obtenida;

en donde el agua se separa por destilación en un peso que al menos es igual al peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).

3. Método del ítem 1 o 2, en donde la etapa (A1) comprende adicionalmente

15 la etapa (A2):

(A2) someter la solución acuosa de leucoíndigo obtenida en la etapa (A1) a destilación;

en donde la etapa (A2) comprende además una de las siguientes etapas (B2),

(C2) o (D2):

20 (B2) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo antes de la destilación de acuerdo con la etapa (A2);

(C2) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo simultáneamente a la destilación de acuerdo con la etapa (A2);

(D2) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo después de la destilación

25 de acuerdo con la etapa (A2) y redestilar la solución obtenida.

4. Método de los ítems 1 a 3, en donde se agrega agua en un peso suficiente para permitir la destilación del agua en un peso que al menos es una vez y medio el peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).
5. Método de cualquiera de los ítems precedentes, en donde se agrega agua en un peso suficiente para permitir la destilación del agua en un peso que al menos es dos veces el peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).
6. Método de uno cualquiera de los ítems precedentes, en donde la destilación se realiza bajo un flujo de gas inerte.
- 10 7. Método de cualquiera de los ítems precedentes, en donde la concentración de la sal de leucoíndigo en la solución utilizada en la etapa (A1) está en el intervalo de 5 a 65% en peso, basado en el peso total de la solución.
8. Método de cualquiera de los ítems precedentes, en donde la concentración de dicha amina aromática en la solución utilizada en la etapa (A1) está en el intervalo de 2.000 ppm a 10.000 ppm, basado en el peso total de la solución utilizada en la etapa (A).
- 15 9. Método de cualquiera de los ítems precedentes, en donde la concentración de anilina en la solución utilizada en la etapa (A1) está en el intervalo de 1.000 ppm a 3.000 ppm y la concentración de N-metilanilina está en el intervalo de 500 a 2.000 ppm.
- 20 10. Método de uno cualquiera de los ítems precedentes, en donde el peso del agua agregada y el agua destilada se selecciona de manera que la concentración de la sal de leucoíndigo en la solución purificada se encuentre en el intervalo de 45 a 65% en peso, basado en el peso total de la solución.

11. Método del ítem 9, en donde la concentración se ajusta a un intervalo de 10 a 45% en peso, si es necesario por adición de agua.
12. Método de uno cualquiera de los ítems precedentes, en donde cualquiera de las etapas (B1), (C1) y (D1), o (B2), (C2) y (D2) comprende:
- 5 (α) proporcionar una corriente de líquido que comprende dicha solución acuosa de leucoíndigo que comprende dicha(s) amina(s);
- (β) proporcionar una corriente de agua;
- (γ) poner en contacto dicha corriente de líquido con dicha corriente de agua.
13. Método del ítem 12, en donde la etapa (γ) comprende las etapas (γ1) y
- 10 (γ2), y cualquiera de las etapas (A1) o (A2) comprende las etapas (δ) y (ε):
- (γ1) alimentar dicha corriente de líquido y
- (γ2) alimentar dicha corriente de agua
- en una columna de destilación configurada para poner en contacto dicha corriente de líquido con dicha corriente acuosa;
- 15 (δ) descargar del dispositivo agua que comprende anilina o anilina y N-metilanilina; y
- (ε) descargar del dispositivo acuoso una solución de leucoíndigo libre de anilina o libre de anilina y de N-metilanilina.
14. Método del ítem 12 o 13, en donde dicha corriente de líquido (γ1) y dicha
- 20 corriente de agua (γ2) se alimentan en la columna a través de entradas en las paredes laterales de la columna, y dicha agua (δ) que comprende anilina o anilina y N-metilanilina se descarga en la parte superior de la columna, y (ε) la solución acuosa de leucoíndigo libre de anilina o libre de anilina y de N-metilanilina se descarga en el fondo de la columna.

15. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 o 14, en donde la columna de destilación es una columna provista con bandejas o materiales de relleno.
16. Solución de leucoíndigo acuosa estable que comprende una amina aromática en forma de anilina o anilina y N-metilanilina, en donde dicho leucoíndigo está en forma de una sal de metal alcalino; en donde la concentración de la amina aromática está por debajo de 40 ppm determinada de acuerdo con ISO 14362-1: 2017 (E); y en donde la concentración de la sal de leucoíndigo está en un intervalo de concentración de 10 a 45% en peso basado en el peso total de la solución, y en donde la estabilidad de la solución se mide a una temperatura de 23°C; o en donde la concentración de la sal de leucoíndigo está en un intervalo de concentración de 45 a 65% en peso basado en el peso total de la solución, y en donde la estabilidad de la solución se mide a una temperatura de 60°C.
17. Solución de leucoíndigo acuosa estable del ítem 16, en donde la concentración de la amina aromática está por debajo de 30 ppm o 20 ppm o 5 ppm.
18. Solución de leucoíndigo acuosa estable como se define en el ítem 16 o 17, obtenible por un método como se define en el ítem 10 u 11 o cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15 en función de la reivindicación 10 u 11.
19. Método de fabricación de índigo, que comprende la etapa (D):
(D) oxidar la solución acuosa de leucoíndigo como se define en cualquiera de los ítems 16 a 18.
20. Método del ítem 19, que comprende la etapa (C) anterior a la etapa (D):

(C) tratar un textil con la solución de leucoíndigo como se define en cualquiera de los ítems 16 a 18.

21. Método de fabricación de índigo, que comprende las etapas (I) y (III):

(I) realizar un método como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, de modo preferente reivindicaciones 10 u 11 o cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15 siempre que dependan de la reivindicación 10 u 11;

(III) oxidar la solución de leucoíndigo obtenida en la etapa (I).

22. Método de acuerdo con la reivindicación 21, que comprende la etapa (II) anterior a la etapa (III):

10 (II) tratar un textil con la solución de leucoíndigo obtenida en la etapa (I).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El término "*libre de anilina*" como se utiliza en esta descripción abarca en su sentido más amplio una concentración de anilina por debajo de 200 ppm, o por debajo de 100 ppm, de modo preferente por debajo de 80 ppm, de modo más preferente por debajo de 60 ppm, aún más preferido por debajo de 40 ppm, en particular por debajo de 30 ppm o por debajo de 20 ppm, y particularmente preferido por debajo de 10 ppm o por debajo de 5 ppm, determinándose la concentración de acuerdo con ISO 14362-1: 2017 (E).

El término "*libre de anilina y de N-metilanilina*" como se utiliza en esta descripción define una concentración de anilina y una concentración de N-metilanilina por debajo de 200 ppm o 100 ppm, de modo preferente por debajo de 80 ppm, de modo más preferente por debajo de 60 ppm, aún más preferido por debajo de 40 ppm, en particular por debajo de 30 ppm o por debajo de 20 ppm, y particularmente preferido por debajo de 10 ppm o por debajo de 5 ppm, determinándose la concentración de acuerdo con ISO 14362-1: 2017 (E).

Métodos de acuerdo con la invención

De acuerdo con un **primer aspecto**, la invención se refiere a un método para eliminar una amina aromática en forma de anilina o anilina y N–metilanilina a partir de una solución acuosa de leucoíndigo que comprende dicha amina aromática con el fin de obtener una solución de leucoíndigo purificada, en donde dicho leucoíndigo está en forma de una sal de metal alcalino, el método comprende la etapa (A1):

(A1) someter la solución acuosa de leucoíndigo a destilación;

en donde la etapa (A1) comprende además una de las siguientes etapas (B1), (C1) o (D1):

(B1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo antes de la destilación de acuerdo con la etapa (A1);

(C1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo simultáneamente a la destilación de acuerdo con la etapa (A1);

(D1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo después de la destilación de acuerdo con la etapa (A1) y redestilar la solución obtenida;

en donde el agua se separa por destilación en un peso que al menos es igual al peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).

Si es necesario, el método puede repetirse. Por consiguiente, en una forma de realización, la etapa (A1) comprende adicionalmente la etapa (A2):

(A2) someter la solución acuosa de leucoíndigo obtenida en la etapa (A1) a destilación;

en donde la etapa (A2) comprende además una de las siguientes etapas (B2), (C2) o (D2):

(B2) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo antes de la destilación de acuerdo con la etapa (A2);

(C2) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo simultáneamente a la destilación de acuerdo con la etapa (A2);

- 5 (D2) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo después de la destilación de acuerdo con la etapa (A2) y redestilar la solución obtenida.

De acuerdo con un **segundo aspecto**, la invención se refiere a un método para fabricar una solución acuosa de leucoíndigo libre de anilina o libre de anilina y de N-metilanilina a partir de una solución acuosa de leucoíndigo que comprende
 10 anilina o anilina y N-metilanilina, la concentración de anilina o anilina y N-metilanilina que se determina de acuerdo con ISO 14362-1: 2017 (E), en donde dicho leucoíndigo está en forma de una sal de metal alcalino, comprendiendo el método la etapa (A1):

(A1) someter la solución acuosa de leucoíndigo a destilación;

- 15 en donde la etapa (A1) comprende además una de las siguientes etapas (B1), (C1) o (D1):

(B1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo antes de la destilación de acuerdo con la etapa (A1);

- (C1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo simultáneamente a la
 20 destilación de acuerdo con la etapa (A1);

(D1) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo después de la destilación de acuerdo con la etapa (A1) y redestilar la solución obtenida;

en donde el agua se separa por destilación en un peso que al menos es igual al peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).

Si es necesario, el método puede repetirse. Por consiguiente, en una forma de realización, la etapa (A1) comprende adicionalmente la etapa (A2):

(A2) someter la solución acuosa de leucoíndigo obtenida en la etapa (A1) a destilación;

- 5 en donde la etapa (A2) comprende además una de las siguientes etapas (B2), (C2) o (D2):

(B2) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo antes de la destilación de acuerdo con la etapa (A2);

- 10 (C2) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo simultáneamente a la destilación de acuerdo con la etapa (A2);

(D2) agregar agua a la solución acuosa de leucoíndigo después de la destilación de acuerdo con la etapa (A2) y redestilar la solución obtenida.

- La solución de leucoíndigo utilizada en los métodos de acuerdo con la invención como se define en el **primer aspecto** y el **segundo aspecto** se prepara de acuerdo con métodos conocidos en la técnica, es decir, sometiendo una
15 composición acuosa que comprende índigo a una etapa de reducción en la presencia de hidróxido de metal alcalino.

En consecuencia, el método comprende la etapa (0) anterior a la etapa (A1) realizada en el método de acuerdo con la invención:

- 20 (0) someter una composición acuosa que comprende índigo que contiene una amina aromática en forma de anilina o anilina y N–metilanilina, a reducción en presencia de un hidróxido de metal alcalino para generar una solución acuosa de leucoíndigo que comprende dicha amina aromática, en donde dicho leucoíndigo está en forma de una sal de metal alcalino.

De modo preferente, la reducción se realiza como hidrogenación. La hidrogenación puede realizarse por métodos conocidos en la técnica.

Una reducción preferida es la hidrogenación utilizando Raney–Nickel como catalizador.

- 5 Otros métodos conocidos son, por ejemplo reducción utilizando ditionito de sodio, reducción por electrólisis tal como electrólisis indirecta utilizando complejos de trietanolamina de hierro como mediadores, o reducción utilizando indoxilo o hidroxiacetona. Debe entenderse que la reducción no se limita a los métodos de reducción mencionados.

- 10 De acuerdo con la invención, dicho leucoíndigo está en forma de una sal de metal alcalino.

El término "*metal alcalino*" abarca litio, sodio y potasio y combinaciones de dos o tres de los mismos.

- 15 Por consiguiente, en una forma de realización, el metal alcalino puede ser litio o sodio o potasio.

En otra forma de realización, el metal alcalino puede ser litio y sodio, o litio y potasio, o sodio y potasio.

En otra forma de realización, el metal alcalino puede ser litio, sodio y potasio.

El término "*litio, sodio y potasio*" significa los respectivos cationes de los mismos.

- 20 La cantidad de metal alcalino en la sal de leucoíndigo corresponde esencialmente a una cantidad que corresponde estequiométricamente a la cantidad que es necesaria para la formación completa de la sal de leucoíndigo. De modo preferente, la sal y/o la solución contienen de 1,5 a 2,5 moles de álcali por mol de leucoíndigo, de modo más preferente de 2,0 a 2,5 moles de álcali, aún más
25 preferido de 2,1 a 2,5 moles de álcali.

En una forma de realización, la sal es una sal de sodio, por ejemplo la sal definida en el documento WO 94/23114.

En una forma de realización, la sal está en forma de una sal mixta de metal alcalino tal como una sal mixta de sodio y potasio.

- 5 En una forma de realización, el sodio y el potasio están presentes en una relación molar como se define en el documento WO 00/004100, por ejemplo en una relación molar de 2,33: 1 a 1: 2,33.

En otra forma de realización, el sodio y el potasio están presentes en una relación molar de más de 3: 1 a 10: 1, tal como 4: 1 a 8: 1 o 5: 1 a 7: 1.

- 10 La persona experta en la técnica es capaz de seleccionar intervalos de concentración adecuados en los que las soluciones de leucoíndigo purificadas respectivas preparadas a partir de las soluciones de leucoíndigo no purificadas son estables dependiendo de las relaciones molares utilizadas.

- Por lo tanto, dentro de los intervalos molares considerados de sodio a potasio, se
15 pueden preparar soluciones estables y concentradas.

En una forma de realización preferida, la sal de leucoíndigo se proporciona en forma de una sal mixta de metal alcalino, de modo preferente una sal mixta de sodio y potasio, de modo más preferente en una relación molar de sodio a potasio en el intervalo de 2,33: 1 a 1: 2,33.

- 20 Es posible proporcionar la cantidad requerida de hidróxido de metal alcalino de una vez antes de la hidrogenación o en porciones durante la hidrogenación, o antes y durante la hidrogenación. Si es necesario, también se puede agregar álcali adicional después de la hidrogenación.

La concentración de la sal obtenida en la etapa (0) o utilizada en la etapa (A1) puede elegirse dentro de amplios límites y no está restringida a requisitos particulares.

5 En una forma de realización, la concentración de la sal de leucoíndigo en la solución obtenida en la etapa (0) o utilizada en la etapa (A1) está en el rango de 5 a 65% en peso, basado en el peso total de la solución obtenido en la etapa (0) o utilizado en la etapa (A1) tal como 10 a 60% en peso o 15 a 55% en peso o 20 a 50% en peso.

10 En otra forma de realización, la concentración de la sal de leucoíndigo en la solución obtenida en la etapa (0) o utilizada en la etapa (A1) está en el intervalo de 10 a 35% en peso, basado en el peso total de la solución obtenido en la etapa (0) o utilizado en la etapa (A1).

Como se expone en la sección de Antecedentes anterior, una solución de sal de leucoíndigo obtenida por reducción de índigo contiene una amina aromática en
15 forma de anilina o anilina y N-metilanilina derivada de los procesos de producción comúnmente utilizados de índigo.

En una forma de realización, la concentración de dicha amina aromática en la solución obtenida en la etapa (0) o utilizada en la etapa (A1) antes de la purificación está en el intervalo de 2.000 ppm a 10.000 ppm.

20 En una forma de realización, la concentración de anilina está en el intervalo de 1.000 ppm a 3.000 ppm y la concentración de N-metilanilina está en el intervalo de 500 a 2.000 ppm.

De acuerdo con la invención, en las etapas (B1), (C1) y (D1) y (B2), (C2) y (D2) se agrega agua en un peso suficiente para permitir la destilación del agua en un
25 peso que al menos es igual al peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo

utilizada en la etapa (A1). Esto significa nada más que después de la destilación se obtenga todavía una solución acuosa, es decir, una composición que todavía contiene agua y forma una solución, al menos a la temperatura de destilación.

El método de acuerdo con la etapa (B1) se realiza de modo preferente como un
5 proceso por lotes.

El método de acuerdo con la etapa (C1) se realiza de modo preferente como un proceso continuo.

El método de acuerdo con la etapa (D1) se realiza de modo preferente como un proceso por lotes.

10 Durante la destilación de acuerdo con la etapa (A1) [y (A2)], dicha amina aromática se elimina junto con agua como una mezcla azeotrópica o como una mezcla que comprende agua y amina(s).

En una forma de realización preferida adicional, se agrega agua de acuerdo con cualquiera de las etapas (B1) a (D1) o (B1) a (D1) y (B2) a (D2) en un peso
15 suficiente para permitir la destilación de agua en un peso que es al menos una vez y media el peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).

En una forma de realización preferida particular, se agrega agua de acuerdo con cualquiera de las etapas (B1) a (D1) o (B1) a (D1) y (B2) a (D2) en un peso
20 suficiente para permitir la destilación de agua en un peso que al menos es dos veces el peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).

En otra forma de realización, se agrega agua de acuerdo con cualquiera de las etapas (B1) a (D1) o (B1) a (D1) y (B2) a (D2) en un peso suficiente para permitir la destilación de agua en un peso que al menos es tres veces el peso de dicha
25 solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).

En incluso otra forma de realización, se agrega agua de acuerdo con cualquiera de las etapas (B1) a (D1) o (B1) a (D1) y (B2) a (D2) en un peso suficiente para permitir la destilación de agua en un peso que no es más de cuatro veces el peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).

- 5 En una forma de realización preferida adicional, se agrega agua de acuerdo con cualquiera de las etapas (B1) a (D1) o (B1) a (D1) y (B2) a (D2) en un peso suficiente para permitir la destilación de agua en un peso que al menos es igual al peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1), y no es más de cuatro veces el peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en
- 10 la etapa (A1).

- En una forma de realización preferida adicional, se agrega agua de acuerdo con cualquiera de las etapas (B1) a (D1) o (B1) a (D1) y (B2) a (D2) en un peso suficiente para permitir la destilación del agua en un peso que al menos es una vez y media el peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa
- 15 (A1), y no es más de cuatro veces el peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).

- En una forma de realización preferida particular, se agrega agua de acuerdo con cualquiera de las etapas (B1) a (D1) o (B1) a (D1) y (B2) a (D2) en un peso suficiente para permitir la destilación del agua en un peso que al menos es el
- 20 doble del peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1), y no es más de cuatro veces el peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).

- En otra forma de realización, se agrega agua de acuerdo con cualquiera de las etapas (B1) a (D1) o (B1) a (D1) y (B2) a (D2) en un peso suficiente para permitir
- 25 la destilación de agua en una peso que al menos es tres veces el peso de dicha

solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1), y no es más de cuatro veces el peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1).

La destilación puede realizarse de acuerdo con métodos conocidos en la técnica.

En una forma de realización, la destilación puede realizarse a presión reducida.

- 5 En otra forma de realización, la destilación puede realizarse a presión elevada.

En una forma de realización preferida, la destilación se realiza a presión normal.

Se prefiere excluir la presencia de oxígeno durante la destilación para evitar una oxidación prematura de leucoíndigo en índigo. Por lo tanto, en una forma de realización, la destilación debe realizarse bajo gas inerte tal como nitrógeno.

- 10 En una forma de realización, la destilación de acuerdo con la etapa (A1) y (A2), si se emplea la etapa (A2), se realiza en presencia de un flujo de gas inerte, es decir, la solución acuosa sometida a destilación está al mismo tiempo se separa.

Un gas inerte adecuado o gas de separación es nitrógeno.

En una forma de realización preferida, la destilación de acuerdo con la etapa (A1)

- 15 o la etapa (A1) y la etapa (A2) se realiza o se realiza utilizando una columna de destilación.

Destilación de acuerdo con la etapa (A1) o la etapa (A1) y la etapa (A2) utilizando una columna de destilación

- 20 El término "*columna de destilación*", como se utiliza en el presente documento, se usa de forma sinónima con términos tales como "*torre de destilación*", "*columna de rectificación*" o "*torre de rectificación*", "*columna de fraccionamiento*" o "*torre de fraccionamiento*".

El término "*columna*", como se utiliza en el presente documento, abarca en su sentido más amplio una columna cilíndrica vertical.

El término "*columna*" abarca además un elemento estructural hueco, de modo preferente un elemento cilíndrico hueco, en donde la longitud excede el diámetro.

Ni el diámetro ni la longitud son limitados. En una forma de realización, la longitud y el diámetro o la relación de longitud a diámetro de la columna se pueden

5 seleccionar libremente o se pueden optimizar a la vista del resultado que se ha de conseguir.

Las columnas preferidas tienen un diámetro de 0,1 a 4 metros, tal como 0,30 metros a 3 metros y longitudes que varían de aproximadamente 1 metro a 50 metros, tal como de 1 a 30 metros.

10 En una forma de realización, el diámetro está en el intervalo de 0,1 a 4 metros y la longitud está en el intervalo de 1 a 30 metros.

En una realización, la destilación utilizando una columna de destilación se realiza en un modo por lotes.

En otra forma de realización, la destilación utilizando una columna de destilación
15 se realiza en un modo continuo.

De acuerdo con la invención, ambos modos requieren las etapas (A1) y (B1), (C1) o (D1) o (A2) y (B2), (C2) o (D2), es decir, que se agrega agua a la solución acuosa de leucoíndigo para obtener una solución diluida de leucoíndigo de acuerdo con la etapa (B1), (C1) o (D1) o (B2), (C2) o (D2) que se somete a
20 destilación de acuerdo con la etapa (A1) o etapas (A1) y (A2) tales que el agua se destila en un peso que al menos es igual al peso de dicha solución acuosa de leucoíndigo empleada en la etapa de dilución.

Típicamente, la solución de leucoíndigo purificada se obtiene en o desde el fondo de la columna de destilación, mientras que el agua que comprende la(s) amina(s)
25 se obtiene en o desde la parte superior de la columna.

En una forma de realización, las etapas de agregar agua y destilación se realizan una después de otra, es decir, al principio se prepara una solución de leucoíndigo acuosa diluida de acuerdo con la etapa (B1) que posteriormente se destila de acuerdo con la etapa (A1).

- 5 En una forma de realización, la etapa (B1) se lleva a cabo fuera de la columna de destilación.

De acuerdo con esto, en una forma de realización, una solución de leucoíndigo diluida obtenida de acuerdo con la etapa (B1) se alimenta a la columna de destilación y se destila de acuerdo con la etapa (A1).

- 10 En una forma de realización, cuando el método se realiza en un modo por lotes, la solución diluida de leucoíndigo obtenida en la etapa (B1) puede alimentarse al fondo de la columna, donde luego se somete a destilación. Tan pronto como el agua se haya destilado en un peso que al menos sea igual al peso de la solución acuosa de leucoíndigo utilizada en la etapa (B1), la destilación puede finalizar. La
15 solución de leucoíndigo purificada, respectivamente, la solución de leucoíndigo producida, se puede luego descargar desde la parte inferior de la columna.

- En otra forma de realización, cuando el método se realiza en un modo continuo, la solución diluida de leucoíndigo obtenida de acuerdo con la etapa (B1) puede alimentarse a la columna, en la que simultáneamente se destila agua [que
20 comprende la(s) amina(s)], y en donde adicionalmente la solución de leucoíndigo purificada simultáneamente, respectivamente la solución de leucoíndigo a realizar, se descarga desde la parte inferior de la columna.

En otra forma de realización, la etapa (B1) puede realizarse en la columna.

- Posteriormente, la solución diluida de leucoíndigo obtenida de acuerdo con la
25 etapa (B1) se puede destilar de acuerdo con la etapa (A1) en un modo por lotes.

En otra forma de realización, cuando el método se realiza en un modo continuo, la solución de leucoíndigo a purificar se alimenta a la columna, en donde simultáneamente también se alimenta agua a la columna para realizar la etapa (C1), en donde adicionalmente de modo simultáneo el agua [que comprende la(s) amina(s)] se separa por destilación de acuerdo con la etapa (A1), y en donde adicionalmente la solución de leucoíndigo purificada simultáneamente, respectivamente la solución de leucoíndigo a realizarse, se descarga en o desde el fondo de la columna.

Dentro de la columna, el líquido de reflujo que fluye hacia abajo proporciona enfriamiento y condensación de los vapores que fluyen hacia arriba, aumentando así la eficacia de la columna. Cuanto más reflujo, mejor es la separación de la columna de los materiales de menor punto de ebullición de los materiales de mayor punto de ebullición.

Durante la destilación, dicha(s) amina(s) aromática(s) se elimina(n) junto con agua en o cerca de la parte superior de la columna, es decir, por encima, en donde la amina y el agua o vapor típicamente se condensan y recogen.

En una forma de realización, parte del agua y la(s) amina(s) condensada(s) y recogida(s) en la parte superior de la columna se vuelven a alimentar en la columna en la parte superior de la columna, donde se utilizan para destruir gotas y opcionalmente sólidos, que son para salir de la columna. Esta destrucción se puede realizar utilizando de modo preferente una sección con bandejas, aunque también se puede utilizar una sección de relleno estructurado.

El condensado puede separarse en una fase acuosa, que comprende agua y anilina.

En una forma de realización, dicha solución de leucoíndigo purificada obtenida en o desde el fondo de la columna de destilación se vuelve a alimentar a la columna, se diluye con agua y se vuelve a destilar de acuerdo con la etapa (D1).

En una forma de realización, la columna funciona en un estado estable continuo.

- 5 A menos que lo alteren los cambios en la alimentación, el calor, la temperatura ambiente o la condensación, la cantidad de alimento que se agrega normalmente es igual a la cantidad de producto que se elimina.

En una forma de realización preferida, la cantidad de calor que entra en la columna con la alimentación se ajusta de manera que es igual a la cantidad de
10 calor eliminada por las fracciones aéreas superiores y con los productos. Si se ajusta cuidadosamente, se puede evitar la formación de espuma, el goteo, el arrastre o la inundación, o al menos reducirla a un nivel tolerable.

En una forma de realización, cualquiera de las etapas (B1), (C1) y (D1) o (B2), (C2) y (D2) comprende las etapas (α) a (γ):

- 15 (α) proporcionar una corriente de líquido que comprende dicha solución acuosa de leucoíndigo que comprende dicha(s) amina(s);

(β) proporcionar una corriente de agua;

(γ) poner en contacto dicha corriente de líquido con dicha corriente de agua.

En otra forma de realización, cualquiera de las etapas (A1) o (A1) y (A2)
20 comprenden las etapas (δ) y (ϵ):

(δ) descargar del agua de la columna de destilación que comprende anilina o anilina y N-metilanilina; y

(ϵ) descargar de la columna de destilación una solución acuosa de leucoíndigo libre de anilina o libre de anilina y de N-metilanilina.

En una forma de realización, la invención se refiere a un método para eliminar una amina aromática en forma de anilina o anilina y N–metilanilina a partir de una solución acuosa de leucoíndigo que comprende dicha amina aromática para obtener una solución de leucoíndigo purificada, en donde dicho leucoíndigo está

5 en forma de una sal de metal alcalino, o

Se refiere a un método para fabricar una solución acuosa de leucoíndigo libre de anilina o libre de anilina y de N–metilanilina a partir de una solución acuosa de leucoíndigo que comprende anilina o anilina y N–metilanilina, la concentración de anilina o anilina y N–metilanilina, se determina de acuerdo con ISO 14362–1:

10 2017 (E), en donde dicho leucoíndigo está en forma de una sal de metal alcalino,

Los métodos que comprenden respectivamente las etapas (A1) y (B1), (C1) o (D1), en donde dichas etapas (B1), (C1) o (D1) comprenden respectivamente las etapas (α), (β), (γ 1) y (γ 2), y la etapa (A1) o la etapa (A1) y la etapa (A2) comprende/comprende las etapas (δ) y (ϵ):

15 (α) proporcionar una corriente de líquido que comprende dicha solución acuosa de leucoíndigo que comprende dicha(s) amina(s);

(β) proporcionar una corriente de agua;

(γ 1) alimentar dicha corriente de líquido y

(γ 2) alimentar dicha corriente de agua

20 en una columna de destilación configurada para poner en contacto dicha corriente de líquido con dicha corriente de agua;

(δ) descargar de la columna de destilación agua que comprende anilina o anilina y N–metilanilina; y

(ϵ) descargar de la columna de destilación una solución acuosa de leucoíndigo

25 libre de anilina o libre de anilina y de N–metilanilina.

De acuerdo con la invención, la etapa (α) requiere proporcionar una corriente de líquido que comprende dicha solución acuosa de leucoíndigo que comprende dicha(s) amina(s). Dicha provisión se realiza de modo preferente descargando una solución de sal de leucoíndigo desde un contenedor de almacenamiento
5 respectivo o directamente desde un dispositivo de reducción en el cual la solución de sal de leucoíndigo se produce por reducción de índigo. La solución descargada está en una condición de flujo, por ejemplo ya sea bajo la influencia de la presión, la gravedad o una bomba, y por lo tanto forma una corriente. De modo preferente, el flujo de la solución se dirige a través de un tubo a la columna de destilación
10 utilizada en la etapa (γ_1).

Además, de acuerdo con la invención, la etapa (β) requiere proporcionar una corriente de agua. Dicha provisión se realiza de modo preferente descargando agua desde un contenedor o depósito de almacenamiento respectivo. El agua de descarga está en una condición de flujo, por ejemplo ya sea bajo la influencia de
15 la presión, la gravedad o una bomba, y por lo tanto forma una corriente. De modo preferente, el flujo del agua se dirige a través de un tubo a la columna de destilación utilizada en la etapa (γ_2).

El término "*corriente de agua*" proporcionado en la etapa (β) indica cualquier corriente de agua que comprende agua que es adecuada para eliminar, o al
20 menos disminuir, el contenido de anilina o anilina y N-metilanilina en una solución de leucoíndigo que comprende dicha(s) amina(s), en donde dicho leucoíndigo está en forma de una sal.

En una forma de realización, la cantidad de calor que entra en la columna de destilación generada a partir de la corriente de agua alimentada de acuerdo con la
25 etapa (γ_2) y el calor que entra con la corriente de líquido alimentada de acuerdo

con la etapa (γ_1) se controla de manera que es igual a la cantidad del calor que se elimina en las etapas (δ) y (ϵ) dado que la adición de calor excesivo o insuficiente a la columna de destilación puede provocar formación de espuma o inundación. De acuerdo con esto, el método se realiza para lograr condiciones

5 adiabáticas.

En otra forma de realización, la cantidad de calor que entra en la columna de destilación se genera a partir de la porción calentada de dicha corriente de líquido que se ha descargado de la columna de destilación de acuerdo con la etapa (ϵ) y entra el calor con la corriente de líquido alimentada de acuerdo con la etapa (γ_1)

10 se controla de forma tal que es igual a la cantidad de calor eliminada en las etapas (δ) y (ϵ) dado que la adición de calor excesivo o insuficiente a la columna puede provocar formación de espuma o inundación. De acuerdo con esto, el método se realiza para lograr condiciones adiabáticas.

Además, de acuerdo con la invención, las etapas (γ_1) y (γ_2) requieren alimentar

15 dicha corriente de líquido y dicha corriente de agua en la columna de destilación configurada para poner en contacto dicha corriente de líquido con dicha corriente de agua.

En una forma de realización, dicha columna de destilación comprende una entrada de corriente de líquido o entradas de corriente de líquido para alimentar la

20 corriente de líquido, y una entrada de corriente de agua o entradas de corriente de purificación para alimentar la corriente de agua.

Las entradas pueden proporcionarse en cualquier ubicación de la columna, es decir, las entradas pueden proporcionarse en la parte inferior o superior o en las paredes laterales de la columna de destilación.

En una forma de realización, la(s) entrada(s) de corriente de líquido se proporciona(n) en el fondo de la columna de destilación, y la(s) entrada(s) de corriente de agua en la parte superior, o viceversa.

5 En otra forma de realización, la(s) entrada(s) de corriente de líquido se proporciona(n) en las paredes laterales de las columnas de destilación, y la(s) entrada(s) de corriente de agua en la parte inferior o superior de la columna de destilación.

En otra forma de realización, la(s) entrada(s) de corriente de agua se proporciona(n) en las paredes laterales de la columna de destilación, y la(s)
10 entrada(s) de corriente de líquido en la parte inferior o superior de la columna de destilación.

En una forma de realización preferida, dicha corriente de líquido (γ_1) y dicha corriente de agua (γ_2) se alimentan en la columna a través de entradas en las paredes laterales de la columna, y dicha agua (δ) que comprende anilina o anilina
15 y N–metilanilina se descarga en la parte superior de la columna, y la solución acuosa de leucoíndigo libre de anilina o libre de anilina y N–metilanilina (ϵ) se descarga en el fondo de la columna.

De modo preferente, la(s) entrada(s) de corriente de agua y/o la(s) entrada(s) de corriente de líquido está(n) diseñada(s) en forma de un rociador o rociadores.
20 También es posible el uso de láminas perforadas como entradas de corriente de purificación y/o entradas de corriente de líquido.

En una forma de realización, la puesta en contacto se realiza de manera que la columna de destilación se llene parcial o completamente con líquido que se origina en la corriente de líquido, y la(s) entrada(s) de corriente de agua se

disponen de tal manera que la corriente de agua alimentada necesariamente debe fluir a través o dentro del líquido.

En otra forma de realización, la corriente de líquido y la(s) entrada(s) de corriente de agua están dispuestas de manera que las corrientes se cruzan entre sí.

- 5 En otra forma de realización, la puesta en contacto de las corrientes puede realizarse de modo contracorriente.

En otra forma de realización, la puesta en contacto de las corrientes se puede realizar de manera co-corriente, por ejemplo cuando la(s) entrada(s) de agua y líquido son idénticas, es decir, las corrientes se alimentan a través de una entrada

- 10 común o entradas comunes.

En otra forma de realización, la columna de destilación contiene medios para guiar la corriente de líquido y la corriente de agua de modo que contacten entre sí.

Tales medios son conocidos en la técnica. Se mencionan de forma ejemplar placas y materiales de relleno tales como anillos Raschig.

- 15 El término "*placa*" como se utiliza en este documento se utiliza de forma sinónima con el término "bandeja".

El término "*material de relleno*" como se utiliza en el presente documento se utiliza de forma sinónima con el término "*relleno*".

De acuerdo con la invención, la etapa (δ) requiere la descarga del agua de la

- 20 columna de destilación que comprende anilina o anilina y N-metilanilina.

El resultado del método de acuerdo con la invención es que la concentración de anilina o anilina y N-metilanilina del líquido descargado desde la columna de destilación de acuerdo con la etapa (ϵ) es menor que la concentración de anilina o anilina y N-metilanilina de la corriente de líquido alimentada a la columna de

destilación de acuerdo con la etapa (γ_1) a través de la(s) entrada(s) de corriente de líquido.

En una forma de realización preferida, las etapas (α) a (ϵ) se realizan simultáneamente, es decir, el proceso es un proceso continuo.

- 5 En otra forma de realización, el proceso puede realizarse de forma discontinua, es decir, como un proceso por lotes. En una forma de realización, la columna de destilación se llena con líquido proporcionado por la corriente de líquido de acuerdo con la etapa (γ_1). Posteriormente, se realizan las etapas (γ_2) y (δ). Después de la puesta en contacto de acuerdo con la etapa (δ), la solución
- 10 purificada de leucoíndigo se descarga del dispositivo de acuerdo con la etapa (ϵ). El método puede ser repetido.

- La columna de destilación utilizada en el método de la invención comprende n etapas teóricas. El término "*etapa teórica*" como se utiliza en el presente documento abarca una zona o etapa hipotética en la que dos fases, tales como la
- 15 fase líquida que se origina de la corriente de líquido y la fase de purificación tal como una fase de vapor que se origina en la corriente de purificación como se define en el presente documento, establece en la columna un equilibrio entre sí. Tales etapas de equilibrio también pueden denominarse etapa de equilibrio o etapa ideal.

- 20 El número de etapas teóricas requeridas en el método de acuerdo con la invención puede depender del tipo particular de columna utilizada. Se puede determinar de acuerdo con métodos conocidos en la técnica, teniendo en cuenta el grado deseado de separación de anilina o anilina y N-metilanilina en la(s) fracción(es) de salida, es decir, que se obtiene en las etapas (δ) y (ϵ). También
- 25 puede depender de la cantidad de reflujo utilizado.

La elección del diseño final del número de etapas a aplicar en una realización industrial puede entonces seleccionarse basándose en un equilibrio económico entre el costo de etapas adicionales y el costo de utilizar una tasa de reflujo más alta.

- 5 En una forma de realización, la columna puede tener de 5 a 50 etapas teóricas.
En otra forma de realización, la columna puede tener de 10 a 40 etapas teóricas.
En una forma de realización, la columna puede funcionar a presión reducida.
En otra forma de realización, la columna puede funcionar a una presión sustancialmente igual a la presión atmosférica.
- 10 En incluso otra forma de realización, la columna puede funcionar a una presión superior a la presión atmosférica.
En una forma de realización, la columna puede funcionar a una presión reducida tal como una presión en el intervalo de $0,1 \cdot 10^5$ Pa absoluta (0,10 bares) a $0,95 \cdot 10^5$ Pa absoluta (0,95 bares). En tales condiciones, la temperatura de la
15 columna puede establecerse en un rango de 40°C a 95°C .
En otra forma de realización, la columna puede funcionar a una presión sustancialmente igual a la presión atmosférica, es decir, en un intervalo de $0,95 \cdot 10^5$ Pa absoluta (0,95 bares) a $1,2 \cdot 10^5$ Pa absoluta (1,2 bares). En tales condiciones, la temperatura de la columna se ajusta típicamente en un rango de
20 95°C a 110°C .
En una forma de realización adicional, la columna se puede operar utilizando presiones por encima de la presión atmosférica, opcionalmente bajo una presión de $1,2 \cdot 10^5$ Pa absoluta (1,2 bares) a $11 \cdot 10^5$ Pa absoluta (11 bares) por ejemplo a $7 \cdot 10^5$ Pa absoluta (7 bares). La temperatura de la columna se puede ajustar luego
25 en un rango de 110°C a 190°C , por ejemplo en el rango de 160°C a 170°C .

Las temperaturas citadas se miden en la parte inferior de la columna y dependen de la cantidad de vapor que sale de la columna en la parte superior.

Para calentar, en una forma de realización, se utiliza un calentador de espacio. El término "*calentador de espacio*" como se utiliza en el presente documento abarca
5 un dispositivo utilizado para calentar un área pequeña y única, por ejemplo la región de la parte inferior de la columna. En consecuencia, dicho calentador de espacio está dispuesto de modo preferente en o cerca de la parte inferior de la columna.

En otra forma de realización, las regiones superiores de la columna de destilación
10 se calientan.

En otra forma de realización, las regiones inferior y superior de la columna de destilación se calientan.

La columna de destilación puede estar provista de medios antiespumantes tales como deflectores, de modo preferente instalados en la parte inferior de la columna
15 utilizada, si es necesario.

En otra forma de realización, la despumación se puede soportar agregando un antiespumante a la solución de leucoíndigo a purificar. Aunque se pueden utilizar antiespumantes heterogéneos tales como aceites de silicio, se prefiere utilizar antiespumantes homogéneos que se disuelven en la solución de leucoíndigo y
20 que no afectan negativamente a la oxidación posterior del leucoíndigo purificado al índigo.

Específicamente, de acuerdo con la invención, la columna de destilación utilizada en las etapas (γ_1) y (γ_2) se selecciona del grupo que consiste en columna de placa, columna de relleno, o dos o más de cualquiera de dichas columnas.

El término "*columna de placa*" como se utiliza en el presente documento se utiliza de forma sinónima con el término "*torre en bandejas*" o "*columna de bandejas*".

Las columnas de placa y las columnas de relleno son conocidas en la técnica.

En una forma de realización, la columna contiene una secuencia o secuencias
5 que están diseñadas como columna de placa y una secuencia o secuencias que están diseñadas como columna de relleno para optimizar aún más el método.

En otra forma de realización, la columna contiene una secuencia o secuencias que están diseñadas como columna de placa y una secuencia o secuencias que están diseñadas como columna de relleno para optimizar aún más el método.

10 En otra forma de realización, varias columnas de placa o columnas de relleno están conectadas en serie para optimizar aún más el método.

En otra forma de realización, una columna de placa está conectada con una columna de relleno para optimizar aún más el método.

En otra forma de realización, una columna de placa está conectada con una
15 columna de relleno y una columna de burbujas con el fin de optimizar aún más el método.

En incluso otra forma de realización, se realiza una pre-purificación como se describe en la técnica anterior, en donde la purificación final se realiza con el método de acuerdo con la invención.

20 El término "*pre-purificación*", como se utiliza en el presente documento, incluye la destilación del agua de una solución de sal de leucoíndigo respectiva, la extracción con un solvente orgánico adecuado, una destilación al vapor o la separación con nitrógeno, o dos o más de los mismos.

Es evidente que en el método de acuerdo con la invención debe excluirse la
25 presencia de oxígeno para evitar la oxidación prematura de leucoíndigo en índigo.

Las columnas de destilación utilizadas en los métodos de acuerdo con la invención se analizan a continuación en más detalle.

Columna de placa

En una forma de realización, la columna de destilación es una columna de placa.

- 5 En una forma de realización preferida, la columna de placa está dispuesta en forma de una torre, es decir, está dispuesta de forma perpendicular.

En una forma de realización, la altura de la columna es de más de 5 metros, de modo preferente de 5 a 50 metros, y más de modo preferente de 10 a 40 metros.

- 10 En conexión con una columna de placa, las etapas teóricas también se denominan bandejas teóricas o placas teóricas.

En una forma de realización, se proporcionan "bandejas" o "placas" de tapa de burbuja como se conoce en la técnica dentro de la columna para proporcionar un buen contacto entre el vapor que fluye hacia arriba y el líquido que fluye hacia abajo dentro de la columna.

- 15 Las bandejas o placas se fabrican de modo preferente de placas de acero circulares y usualmente se instalan dentro de la columna a intervalos de aproximadamente 60 a 75 cm por encima de la altura de la columna.

En una forma de realización, la bandeja es una bandeja con tapa de burbuja o una bandeja con tapa de válvula.

- 20 El término "*bandeja con tapa de burbuja*" como se utiliza en el presente documento abarca una tapa ranurada en un elevador central, donde el gas fluye hacia arriba a través del elevador, y el flujo inverso está debajo de la tapa, pasa hacia abajo a través del anillo entre el elevador y la tapa, y finalmente pasa en el líquido a través de una serie de aberturas o ranuras en el lado inferior de la tapa.

El término "*bandeja con tapa de válvula*", como se utiliza en el presente documento, abarca una bandeja con perforaciones que están cubiertas por tapas elevables. El flujo de vapor levanta las tapas, creando así un área de flujo para el pasaje de vapor. La tapa de elevación dirige el vapor para que fluya
5 horizontalmente hacia el líquido.

En una forma de realización, la bandeja es una bandeja perforada, es decir, una bandeja de tamizado. El término "*bandeja de tamizado*" abarca una bandeja en la que se produce el contacto deseado entre vapor y líquido a medida que el vapor, que fluye hacia arriba a través de las perforaciones, entra en contacto con el
10 líquido que fluye hacia abajo a través de las perforaciones.

En una forma de realización, el contacto se consigue instalando tapas de burbuja o tapas de válvula en cada perforación para promover la formación de burbujas de vapor que fluyen a través de una capa delgada de líquido mantenida por un vertedero en cada bandeja.

15 Por consiguiente, en una forma de realización, las bandejas se pueden seleccionar de bandejas perforadas, bandejas con tapa de burbuja o bandejas con tapa de válvula, o dos o tres de las mismas.

Se conocen en la técnica bandejas perforadas, bandejas con tapa de burbuja o bandejas con tapa de válvula.

20 En una forma de realización, la alimentación a la columna de placa comprende o es una corriente de líquido proporcionada de acuerdo con la etapa (α) y una corriente de agua proporcionada de acuerdo con la etapa (β) que se alimenta a la columna de acuerdo con las etapas (γ_1) y (γ_2). La solución purificada de leucoíndigo se recoge en el fondo de la columna mientras que el agua que

comprende la(s) amina(s) se recoge en la parte superior. El líquido y el vapor producidos en la parte superior y en la parte inferior pueden recircularse.

El vapor recogido en la parte superior de acuerdo con la etapa (δ) contiene anilina o anilina y N–metilanilina que se han eliminado de la solución de leucoíndigo.

- 5 El líquido recogido en el fondo de acuerdo con la etapa (ε) contiene la solución de leucoíndigo purificada.

Columna de relleno

- En una forma de realización, las placas de la columna de placa como se describe anteriormente se reemplazan por secciones de relleno, es decir, mediante
 - 10 secciones que comprenden un material de relleno. En consecuencia, el dispositivo utilizado para la purificación es entonces una columna empaquetada.

- En consecuencia, se puede utilizar un material de relleno en la columna en lugar de bandejas, especialmente cuando se requieren bajas caídas de presión a lo largo de la columna, como cuando se opera al vacío. Este material de relleno
 - 15 puede ser un relleno de descarga aleatorio tal como anillos de Raschig u hoja de metal estructurado tal como se conoce en la técnica.

En una forma de realización, los empaques pueden tener una geometría regular tal como anillos apilados, rejillas, o anillos estructurados patentados, o monturas.

Los anillos son, por ejemplo anillos Raschig o anillos de pall.

- 20 Las monturas pueden, por ejemplo, ser monturas Intalox®.

En una forma de realización, los rellenos pueden tener una forma irregular.

Los rellenos pueden estar dispuestos aleatoriamente en la columna, en donde los anillos, las monturas y los tonos patentados se vuelcan en la columna y toman una disposición aleatoria.

En otra forma de realización, los rellenos pueden estar dispuestos regularmente en la columna.

Los anillos, las monturas o los tonos estructurados patentados pueden estar hechos de una variedad de materiales tales como cerámicas, metales, plásticos y
5 carbono.

En una forma de realización, también es posible el uso de rellenos estructurados tales como malla de alambre o láminas perforadas.

La altura necesaria del relleno puede determinarse de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica.

10 En una forma de realización, la alimentación a la columna de relleno comprende o es una corriente de líquido proporcionada de acuerdo con la etapa (α) y una corriente de purificación tal como una corriente de vapor proporcionada de acuerdo con la etapa (β), que se alimenta en la columna de acuerdo a las etapas (γ_1) y (γ_2). El líquido se recoge en el fondo de la columna de relleno mientras el
15 vapor se recoge en la parte superior. El líquido y el vapor producidos en la parte superior y en la parte inferior pueden recircularse.

El vapor recogido en la parte superior de acuerdo con la etapa (δ) contiene anilina o anilina y N-metilanilina que se han eliminado de la solución de leucoíndigo.

El líquido recogido en el fondo de acuerdo con la etapa (ϵ) contiene la solución de
20 leucoíndigo purificada.

En una forma de realización, antes de la destilación realizada en la etapa (A1), la concentración de índigo que contiene una amina aromática en la composición acuosa utilizada en la etapa (B1), (C1), o (D1) se selecciona de manera que dicha sal de leucoíndigo se obtenga en la etapa (B1), (C1), o (D1) en una concentración
25 por debajo del 25% en peso.

De acuerdo con esto, en una forma de realización, la concentración de la solución de sal de leucoíndigo utilizada en la etapa (A1) también es inferior al 25% en peso.

Una concentración por debajo del 25% en peso puede ser beneficiosa dado que durante la destilación, el agua y dicha(s) amina(s) aromática(s) se separa(n) por destilación, por lo que la solución de sal de leucoíndigo se purifica y al mismo tiempo se concentra la solución donde puede obtenerse una solución concentrada de sal de leucoíndigo estable y purificada. Por lo tanto, debido a la destilación de agua y amina, la solución obtenida en la etapa (A1) o etapa (A2) puede concentrarse con respecto a la solución utilizada en la etapa (A1) o etapa (A2).

En una forma de realización, las etapas (B1) y (D1) o las etapas (B2) y (D2) dan como resultado una solución concentrada.

En una forma de realización, la etapa (C1) o la etapa (C2) se realizan de manera que se destila más agua de la que se agrega. Entonces, la solución también se concentra.

En otra forma de realización, la etapa (C1) o la etapa (C2) se realizan de tal manera que se agrega agua en la misma cantidad en que se separa el agua por destilación. Luego, la solución destilada tiene la misma concentración que la solución utilizada en la etapa (A1) o la etapa (A2).

En otra forma de realización, la etapa (C1) o la etapa (C2) se llevan a cabo de tal manera que se agrega más agua que la que se destila. Luego, la solución destilada se diluye con respecto a la solución utilizada en la etapa (A1) o la etapa (A2).

En una forma de realización, la concentración de la sal de leucoíndigo obtenida en la solución purificada está en el intervalo de 45 a 65% en peso, basado en el peso total de la solución.

En una forma de realización, la concentración de la sal de leucoíndigo en la solución obtenida en la etapa (0) o utilizada en la etapa (A1) está en el intervalo de 5 a 65% en peso tal como 10 a 60% en peso o 15 a 55% en peso o 20 a 50% en peso, basado en el peso total de la solución obtenida en la etapa (0) o utilizada en la etapa (A1), y la concentración de la sal de leucoíndigo en la solución purificada está en el rango de 45 a 65% en peso, basado en el peso total de la solución.

Por lo tanto, en una forma de realización, el peso de agua agregada y el agua destilada se seleccionan de manera que la concentración de la sal de leucoíndigo en la solución purificada se encuentre en el rango de 45 a 65% en peso, basado en el total peso de la solución.

Las soluciones concentradas así obtenidas contienen menos de 40 ppm o menos de 30 ppm de amina aromática, de modo preferente menos de 20 ppm o menos de 10 ppm o incluso menos de 5 ppm.

Si es necesario, la solución obtenida después de la purificación puede diluirse hasta un intervalo de concentración adaptado a los requisitos de aplicación o estabilidad.

En una forma de realización, la concentración se ajusta a un intervalo de 10 a 45% en peso tal como 15 a 45% en peso, si es necesario por adición de agua. Otros intervalos de concentración adecuados son, por ejemplo 20 a 45% en peso o 25 a 45% en peso.

Por supuesto, tras la dilución, el contenido de amina aromática se reduce aún más.

En una forma de realización preferida, dicha amina aromática ya no es detectable. Tales soluciones pueden denominarse como libres de anilina.

- 5 En una forma de realización, la concentración de la sal de leucoíndigo se ajusta a un intervalo de concentración de 10 a 45% en peso basado en el peso total de la solución, tal como 15 a 45% en peso o 20 a 45% en peso o de 25 a 45% en peso con el fin de proporcionar una solución de sal de índigo estable, y en donde la estabilidad de la solución se mide a una temperatura de 23°C.

- 10 El término "*estabilidad de la solución*" se refiere a una solución que no es propensa a la cristalización o precipitación a la temperatura especificada.

En una forma de realización, la concentración de la sal de leucoíndigo se ajusta a un intervalo de concentración de 45 a 65% en peso basado en el peso total de la solución, y en donde la estabilidad de la solución se mide a una temperatura de

- 15 60°C.

De acuerdo con un **tercer aspecto**, la invención se refiere a una solución de leucoíndigo acuosa estable que comprende una amina aromática en forma de anilina o anilina y N-metilanilina, donde dicho leucoíndigo está en forma de una sal de metal alcalino;

- 20 en donde la concentración de la amina aromática está por debajo de 100 ppm determinada de acuerdo con ISO 14362-1: 2017 (E); y

en donde la concentración de la sal de leucoíndigo está en un intervalo de concentración de 10 a 45% en peso basado en el peso total de la solución, tal como 15 a 45% en peso o 20 a 45% en peso o 25 a 45% en peso, y en donde la

- 25 estabilidad de la solución se mide a una temperatura de 23°C; o

en donde la concentración de la sal de leucoíndigo está en un rango de concentración de 45 a 65% en peso tal como 45 a 60% en peso basado en el peso total de la solución, y en donde la estabilidad de la solución se mide a una temperatura de 60°C.

- 5 En una forma de realización preferida, la concentración de la amina aromática está por debajo de 40 ppm.

En una forma de realización preferida adicional, la concentración de la amina aromática es inferior a 30 ppm.

- En otra forma de realización preferida, la concentración de la amina aromática
10 está por debajo de 20 ppm.

En otra forma de realización preferida, la concentración de la amina aromática está por debajo de 10 ppm.

En otra forma de realización preferida, la concentración de la amina aromática está por debajo de 5 ppm.

- 15 En otra forma de realización preferida, la concentración de la amina aromática ya no es detectable.

En una forma de realización preferida adicional, la concentración de la amina aromática está por debajo de 20 ppm o por debajo de 10 ppm o por debajo de 5 ppm.

- 20 En una forma de realización, la solución acuosa de leucoíndigo se puede obtener por un método como se define en el **primer aspecto** o en el **segundo aspecto**.

La sal de leucoíndigo tal como se define en el **tercer aspecto** se puede convertir en índigo o se puede utilizar en un proceso de teñido en tina para teñir un textil.

De acuerdo con esto, en un **cuarto aspecto**, la invención se refiere a un método

- 25 para producir índigo, que comprende la etapa (D):

(D) oxidar la solución acuosa de leucoíndigo como se define en el **tercer aspecto**.

En una forma de realización, el método comprende la etapa (C) anterior a la etapa (D):

- 5 (C) tratar un textil con la solución de leucoíndigo como se define en el **tercer aspecto**.

En otra forma de realización, la invención se refiere a un método para producir índigo, que comprende las etapas (I) y (III):

(I) realizar un método como se define en el **primer aspecto** o el **segundo aspecto**;

- 10 (III) oxidar la solución de leucoíndigo obtenida en la etapa (I).

En una forma de realización, el método comprende la etapa (II) anterior a la etapa (III):

(II) tratar un textil con la solución de leucoíndigo obtenida en la etapa (I).

EJEMPLOS

15 **Ejemplo 1 (Comparativo)**

Se sometieron a destilación a presión ambiente 1.000 g de una solución de leucoíndigo al 30% en peso (que contiene 6,5% en peso de metal alcalino, 2.495 ppm de anilina y 1.480 ppm de N–metilanilina). Después de destilar 470 ml de agua, se obtuvo una solución al 57% en peso. El contenido de anilina en la
20 solución concentrada obtenida fue de 173 ppm y la concentración de N–metilamina fue de 9 ppm determinada de acuerdo con ISO 14362–1: 2017 (E).

Ejemplo 2

Se agregaron 1.000 g de agua a 2.000 g de una solución de leucoíndigo al 30% en peso (que contenía de 6,5% en peso de metal alcalino, 2.356 ppm de anilina y
25 1.258 ppm de N–metilanilina). Posteriormente, la composición se sometió a

destilación a presión ambiente. Después de destilar 2.000 ml de agua, se obtuvo una solución al 60% en peso. El contenido de anilina en la solución concentrada obtenida fue de 38 ppm y la concentración de N–metilamina fue de 2,0 ppm determinada de acuerdo con ISO 14362–1: 2017 (E).

5 **Ejemplo 3**

Se agregaron 2.000 g de agua a 2.000 g de una solución de leucoíndigo al 30% en peso (que contiene 6,5% en peso de metal alcalino, 2.350 ppm de anilina y 1.335 ppm de N–metilanilina). Posteriormente, la composición se sometió a destilación a presión ambiente. Después de destilar 3.000 ml de agua, se obtuvo
10 una solución al 60% en peso. El contenido de anilina en la solución concentrada obtenida fue de 16 ppm y la concentración de N–metilamina fue de 0,3 ppm determinada de acuerdo con ISO 14362–1: 2017 (E).

Ejemplo 4

Se agregaron 3.000 g de agua a 2.000 g de una solución de leucoíndigo al 30%
15 en peso (que contiene 6,5% en peso de metal alcalino, 2.164 ppm de anilina y 1.170 ppm de N–metilanilina). Posteriormente, la composición se sometió a destilación a presión ambiente. Después de destilar 4.000 ml de agua, se obtuvo una solución al 60% en peso. El contenido de anilina en la solución concentrada obtenida fue de 5 ppm determinado de acuerdo con ISO 14362–1: 2017 (E). N–
20 metilamina no fue detectable.

Ejemplo 5

Se diluyeron 1.000 g de la solución de leucoíndigo obtenida en el Ejemplo 4 con 500 g de agua para dar como resultado una solución al 40% en peso. Esta solución tenía un contenido de anilina por debajo de 5 ppm determinado de

acuerdo con ISO 14362–1: 2017 (E). La solución se utilizó en teñido de tina y se proporcionó para tonos profundos.

Ejemplo 6

Se sometieron a destilación a presión ambiente 2.000 g de una solución de
5 leucoíndigo al 30% en peso (que contenía un 6,5% en peso de metal alcalino,
2.164 ppm de anilina y 1.170 ppm de N–metilanilina). Simultáneamente a la
destilación, se agregaron lentamente 3.000 ml de agua. Después de destilar 4.000
ml de agua, se obtuvo una solución al 60% en peso. El contenido de anilina en la
solución concentrada obtenida fue de 4 ppm determinado de acuerdo con ISO
10 14362–1: 2017 (E). N–metilamina no fue detectable.