ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية
المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

(12) **BREVET D'INVENTION**

(11) N° de publication :
MA 48431 B1

(43) Date de publication :
30.11.2020

(51) Cl. internationale :
C09B 7/02; D06P 1/22; C09B 7/12

(21) N° Dépôt :
48431

(22) Date de Dépôt :
10.08.2018

(30) Données de Priorité :
11.08.2017 EP 17185971.3

(86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT:
PCT/EP2018/071791 10.08.2018

(71) Demandeur(s) :
ARCHROMA IP GMBH, Neuhofstrasse 11 4153 Reinach (CH)

(72) Inventeur(s) :
LUCIC, Erwin ; HÜBNER, Jörg ; HYETT, David ; JANSSEN, Michèle Catherine Christianne ; BESSEMBINDER, Karin Hendrika Maria ; RIJKERS, Marinus Petrus Wilhelmus Maria ; WOESTENBORGHS, Pierre L

(74) Mandataire :
SABA & CO, TMP

(54) Titre : **SOLUTION DE SEL DE LEUCOINDIGO PRÉSENTANT UNE TRÈS FAIBLE TENEUR EN ANILINE ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION**

(57) Abrégé : La présente invention concerne une solution aqueuse stable de leucoindigo comprenant une amine aromatique sous la forme d'aniline ou d'aniline et de N-méthylaniline, ledit leucoindigo se présentant sous la forme d'un sel de métal alcalin ; la concentration en ladite amine aromatique étant inférieure à 40 ppm déterminée selon la norme ISO 14362-1:2017(E) ; et la concentration en sel de leucoindigo étant située dans une plage de concentration allant de 0 à 45 % en poids par rapport au poids total de la solution, et la stabilité de la solution étant mesurée à une température de 23 °C ; ou la concentration en sel de leucoindigo étant située dans une plage de concentration allant de 45 à 65 % en poids par rapport au poids total de la solution, et la stabilité de la solution étant mesurée à une température de 60° C.

الملخص

يوفر الاختراع محلول صبغة عديمة اللون مائي مستقر يشتمل على أمين آروماتي في شكل آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي،

حيث يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 40 جزء لكل مليون محدد وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E)، و

حيث يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في مدى تركيز من 10 إلى 45 % بالوزن على أساس إجمالي وزن المحلول، وحيث يتم قياس استقرار المحلول في درجة حرارة 23°م، أو حيث يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في مدى تركيز من 45 إلى 65 وزن % بالوزن على أساس إجمالي وزن المحلول، وحيث يتم قياس استقرار المحلول في درجة حرارة 60°م.

الوصف الكامل

مجال الاختراع

يكون الاختراع في مجال المحاليل الملحية ذات صبغة عديمة اللون الخالية من آنيلين وصبغة ناتجة منها.

خلفية الاختراع

يكون الصبغة صبغة الراقود المستخدمة لصبغ المواد النسيجية التي تحتوي على السليلوز. للاستخدام على المادة النسيجية، يتم إخضاع الصبغة للانخفاض حيث يتم تكوين ملح الصبغة عديمة اللون قابلة للذوبان في الماء. يتم استخدام هذا الملح بعد ذلك في محلول مائي للمادة النسيجية. تؤدي أكسدة ملح الصبغة عديمة اللون إلى تكوين صبغة، حيث يتم إنتاج مادة نسيجية مصبغة.

تحتوي الصبغة المنتجة بصورة تخلقية على شوائب تتكون أساساً من مركبات أمين أروماتية محتجزة بداخلها نظراً لعمليات الإنتاج المستخدمة بشكل شائع، تحديداً أنيلين و/أو N–ميثيل آنيلين. على سبيل المثال، يمكن أن يحتوي اللون النيلي المنتج تخليقياً على ما يصل إلى 6.000 جزء لكل مليون آنيلين وحتى 4000 جزء لكل مليون N–ميثيل آنيلين. لا تكون مركبات الأمين المرغوب فيها مثل آنيلين و N–ميثيل آنيلين مرغوب فيها في استخدامات النسيج. أيضاً، ينبغي إزالة هذه الشوائب بأبعد ما يمكن عن الصبغة، على الترتيب، ملح الصبغة عديمة اللون المصنع منها، قبل الاستخدام على المادة النسيجية.

تكشف براءة الاختراع الألمانية رقم 4336032 أ1 في مثال 1 عن عملية لتنقية الصبغة التي تشتمل على استخلاص محلول ملحي صوديوم ذو صبغة عديمة اللون مائي مع مذيب خامل تحت الظروف التي تستبعد الأكسجين، يلي الاستخلاص، يتم إعادة توليد الصبغة بصورة تقليدية بالأكسدة. تكون الصبغة الناتجة خالية من آنيلين و N–ميثيل آنيلين.

يشير الطلب الدولي رقم 2004/ 024826 أ2 إلى إزالة شوائب الأمين الأروماتية في مرحلة المحلول الملحي المائي بصبغة عديمة اللون بالتقطير، التقطير بالبخار، الاستخلاص أو بالتنظيف بالغاز الخامل. يكشف هذا المجال السابق عن أن تركيز مركبات الأمين الأروماتية يمكن خفضه أقل من محتوى 200 جزء لكل مليون باستخدام طرق التنقية التي تم تحديدها هنا. يمكن بعد ذلك إخضاع المحلول الملحي المنقي ذو صبغة

عديمة اللون للأكسدة للحصول على الصبغة التي تحتوي على كميات منخفضة مذكورة من مركبات الآمين الأروماتية، إن وجد. يمكن أن توجد الصبغة عديمة اللون المنقاة على مادة نسيجية قبل الأكسدة.

يكشف مثال 1 للطلب الدولي رقم 2004/ 024826 أ2 عن محلول يحتوي على 55 % بوزن الصبغة عديمة اللون في شكل ملح صوديوم وبوتاسيوم مختلط ناتج من محلول ملحي ذو صبغة عديمة اللون غير منقاه يتضمن محتوى ملح 23 % بالتقطير تحت ضغط عادي، حيث في المحلول المنقى يكون محتوى الآنيلين أقل من 200 جزء لكل مليون ويكون محتوى N-ميثيل أنيلين أقل من 20 جزء لكل مليون.

يكشف مثال 2 عن محلول يحتوي على 23 % بوزن الصبغة عديمة اللون في شكل ملح صوديوم وبوتاسيوم مختلط ناتج من محلول ملحي ذو صبغة عديمة اللون غير منقى بالاستخلاص المضاعف، حيث في المحلول المنقى يكون محتوى الآنيلين 147 جزء لكل مليون. لم يعد N-ميثيل آنيلين قابل الكشف.

يكشف مثال 3 عن محلول يحتوي على 23 % بوزن الصبغة عديمة اللون في شكل ملح صوديوم وبوتاسيوم مختلط ناتج من محلول ملحي ذو صبغة عديمة اللون غير منقى بالتنظيف بالنيتروجين، حيث في المحلول المنقى يكون محتوى الآنيلين 113 جزء لكل مليون. لم يعد N-ميثيل آنيلين قابل الكشف.

يكشف مثال 4 عن محلول ذو صبغة عديمة اللون في شكل ملح صوديوم وبوتاسيوم مختلط ناتج بواسطة التقطير بالبخار للمحلول الملحي غير المنقى ذو صيغة عديمة اللون. لم يعد آنيلي و N-ميثيل آنيلين قابل الكشف. يتضمن محلول الصبغة عديم اللون المنقى تركيز الصبغة عديمة اللون 7 % بالوزن. لم يعد هذا المحلول منخفض التركيز قابل الاستخدام لتحقيق أشكال متوسطة أو عميقة. بالتالي، قد لا تكون هذه المحاليل للصبغة عديمة اللون ذات اهتمام للاستخدامات في نطاق صناعي.

يكون معروفاً أنه للنقل واستخدام المحلول الملحي المائي ذو صبغة عديمة اللون ينبغي أن يكون مستقراً لمنع البلورة غير المرغوب فيها و/ أو ترسيب الملح. يكون هذا هاماً بصورة محددة إذا كان ملح الصبغة عديمة اللون موجوداً في وسط مائي في تركيز مرتفع نسبياً.

تكون المحاليل الملحية ذات صبغة عديمة اللون مركزة مجدية في عملية الصباغة بالراقود نظراً لتلوث مياه الصرف المنخفض.

في هذا الشأن، يشير الطلب الدولي رقم 00/ 04100 إلى تزويد محلول مائي ذو صبغة عديمة اللون في شكل ملح صوديوم وبوتاسيوم مختلط، حيث يكون مول % من الصوديوم في مدى من 70 إلى 30، ويكون مول % من البوتاسيوم وفقاً لذلك في مدى من 30 إلى 70. يتطابق هذا مع النسبة المولارية للصوديوم إلى بوتاسيوم في مدى 2.33: 1 إلى 1 : 2.33. داخل هذا المدى، رغم التركيز العالي النسبي للملح ذو الصبغة عديمة اللون من 25 إلى 40 % بالوزن، يكون المحلول الملحي المذاب المذكور ذو صبغة عديمة اللون في درجة حرارة الغرفة، أو يكون مستقراً في درجة حرارة متزايدة في مدى من 40 إلى 60° م في حالة تركيز بين 50 و 55 % بالوزن، أي لا يكون الملح عرضة للبلورة أو الترسيب. يكشف المجال السابق أيضاً عن نسبة مولارية للصوديوم إلى البوتاسيوم في مدى من 3: 1 إلى 1: 3، والذي يتطابق مع مدى مول % من الصوديوم من 75 إلى 25، وبوتاسيوم من 25 إلى 75.

يكشف الطلب الدولي رقم 00/ 04100 أيضاً بالإشارة إلى الطلب الدولي رقم 94/ 23114 أن محلول الصبغة عديمة اللون في شكل ملح صوديوم يكون مستقراً حتى تركيز 20 % بالوزن في درجة حرارة الغرفة.

يكشف الطلب الدولي رقم 00/ 04100 أيضاً في مثال 4 أنه من محاليل الصبغة عديمة اللون المخففة يمكن تقطير الماء لتركيزها أي من المحلول الذي يتضمن تركيز 25 % بوزن ملح الصبغة عديمة اللون، تقريباً 44 % بالوزن يمكن تقطير الماء لتركيز المحلول حتى 45 % بالوزن.

يكشف مثال 5 للطلب الدولي رقم 00/ 04100 عن أنه من المحلول المائي الذي يشتمل على 20 % بوزن الملح ذو الصبغة عديمة اللون يتم تقطير حوالي 34 % خارجياً لتركيز محلول إلى 45 % بالوزن.

لم يتحدث الطلب الدولي رقم 00/ 04100 عن تركيزات آنيلين و N–ميثيل آنيلين.

أهداف الاختراع

هناك حاجة مستمرة في الصناعة لتزويد محاليل ملحية مركزة ذات صبغة عديمة اللون فيها يكون محتوى الأمين الأروماتي المذكور منخفض بأكبر قدر ممكن. أيضاً، تتمثل المشكلة التي يتم حلها بالاختراع الحالي في توفير محاليل ملحية مركزة منقاه ذات صبغة عديمة اللون وصبغة مصنعة منها تتضمن محتوى آنيلين أقل بكثير من 200 جزء لكل مليون، أي على الأقل أقل من 100 جزء لكل مليون وتحديداً على الأقل أقل من 40 جزء لكل مليون أو 30 جزء لكل مليون، يفضل أقل من 20 أو 10 جزء لكل مليون أو أقل من 5 جزء لكل مليون أو حتى صفر جزء لكل مليون.

الكشف عن الاختراع

اكتشف المخترعون أن كمية الماء الذي يتم تقطيره بالخارج من المحلول الملحي المائي ذو الصبغة عديمة اللون يتضمن تأثير حرج على الكمية المتبقية للأمين الأروماتي في محلول الصبغة عديمة اللون. اكتشف المخترعون أن محاليل الصبغة عديمة اللون المائية التي تتضمن محتوى منخفض للغاية للأمين الأروماتي مثل أنيلين و N-ميثيل آنيلين يمكن تحضيرها إذا تمت إضافة الماء إلى محلول الصبغة عديمة اللون غير المنقى المستخدم بشكل شائع في الصناعة ويشتمل على الأمين المذكور للحصول على محلول الصبغة عديمة اللون المخفف، وبالتالي يتم تقطير الماء بالخارج في الوزن الذي يساوي على الأقل وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور قبل إضافة الماء. تتم إضافة ماء أكثر ويتم تقطيره بالتالي بالخارج حيث يكون الأقل محتوى الأمين الأروماتي. تحتوي المحاليل المركزة الناتجة على أقل من 40 جزء لكل مليون من الأمين الأروماتي، يفضل أقل من 30 جزء لكل مليون، أو أقل من 20 جزء لكل مليون، أو أقل من 10 جزء لكل مليون. في نموذج مفضل، يمكن تحضير المحاليل المركزة فيها لم يعد الأمين الأروماتي المذكور قابل الكشف. يمكن وصف هذه المحاليل بالخالية من أنيلين. وفقاً لذلك، يشتمل مصطلح "أقل من 100 جزء لكل مليون، وتحديداً أقل من 40 جزء لكل مليون أو أقل من 30 جزء لكل مليون أو أقل من 20 جزء لكل مليون أو أقل من 10 جزء لكل مليون" كحد أقل على حد عنده لم يعد الأمين الأروماتي قابل الكشف، أي صفر جزء لكل مليون مقاس وفقاً لـ ISO 14362-1:2017(E).

تتمثل ميزة أخرى محددة للطريقة وفقاً للاختراع في أن المحاليل المركزة يمكن تحضيرها مثلاً في مدى من 10 إلى 65 % بالوزن مثل 15 إلى 60 % بالوزن أو 20 إلى 55 % بالوزن أو 25 إلى 50 % بالوزن، والتي تلتزم بمتطلبات الصباغة فيما يتعلق بالأشكال المتوسطة والعميقة، والتي تكون خالية من آنيلين. ايضاً يمكن تلبية متطلبات تلوث مياه الصرف المنخفض في مصانع الصباغة. س

وفقاً لذلك، يتعلق الاختراع بالبنود التالية:

1. طريقة لإزالة أمين آروماتي في شكل آنيلين أو آنيلين و N–ميثيل أنيلين من محلول الصبغة عديمة اللون المائي الذي يشتمل على الأمين الأروماتي المذكور للحصول على محلول الصبغة عديمة اللون المنقى، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي، تشتمل الطريقة على خطوات (أ) و (ب):

(أ) إضافة الماء إلى محلول الصبغة عديمة اللون المائي للحصول على محلول صبغة عديمة اللون مخفف، و

(ب) إخضاع محلول الصبغة عديمة اللون المائي الناتج في الخطوة (أ) للتقطير بحيث يتم تقطير الماء بالخارج في وزن والذي يساوي على الأقل وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

2. طريقة تصنيع محلول الصبغة عديمة اللون المائي الخالي من آنيلين أو الخالي من آنيلين والخالي من N–ميثيل آنيلين من محلول الصبغة عديمة اللون المائي الذي يشتمل على أنيلين أو نيلين و N–ميثيل أنيلين، يتم تحديد تركيز أنيلين أو آنيلين و N–ميثيل آنيلين وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E)، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي، تشتمل الطريقة على خطوات (أ) و (ب):

(أ) إضافة ماء لمحلول الصبغة عديمة اللون المائي للحصول على محلول ملحي مخفف ذو صبغة عديمة اللون، و

(ب) إخضاع محلول الصبغة عديمة اللون المخفف الناتج في خطوة (أ) للتقطير بحيث يتم تقطير الماء بالخارج في وزن بحيث يساوي على الأقل وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في الخطوة (أ).

3. الطريقة وفقاً للبند 1 أو 2، حيث يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في المحلول المستخدم في خطوة (أ) في مدى من 5 إلى 65 % بالوزن، على أساس إجمالي وزن المحلول.

4. طريقة وفقاً لأي من البنود 1 إلى 3، حيث يكون تركيز الأمين الأروماتي المذكور في المحلول المستخدم في الخطوة (أ) في مدى من 2.000 جزء لكل مليون إلى 10.000 جزء لكل مليون.

5. طريقة وفقاً لأي من البنود السابقة، حيث يكون تركيز الآنيلين في المحلول المستخدم في خطوة (أ) في مدى من 1000 جزء لكل مليون إلى 3.000 جزء لكل مليون ويكون تركيز N-ميثيل أنيلين في مدى من 500 إلى 2000 جزء لكل مليون.

6. طريقة وفقاً لأي من البنود السابقة، حيث في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن كاف للسماح في الخطوة (ب) بتقطير الماء في وزن والذي يكون على الأقل واحد ونصف المرة مقدار وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

7. طريقة وفقاً لأي من البنود السابقة، حيث في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن كاف للسماح في خطوة (ب) بتقطير الماء بالخارج في وزن والذي يكون على الأقل ضعف وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

8. طريقة وفقاً لأي من البنود السابقة، حيث في خطوة (ب) يتم تنفيذ التقطير تحت تدفق الغاز الخامل.

9. طريقة وفقاً لأي من البنود السابقة، حيث يتم اختيار وزن الماء المضاف في خطوة (أ) والماء المقطر خارجياً في خطوة (ب) بحيث بعد الخطوة (ب) يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في المحلول المنقي في مدى من 40 إلى 65 % بالوزن، على أساس إجمالي وزن المحلول.

10. طريقة وفقاً للبند 9، حيث يتم ضبط التركيز لمدى من 10 إلى 45 % بالوزن، عند الضرورة بإضافة الماء.

11. طريقة وفقاً لأي من البنود السابقة، حيث تشتمل الخطوة (أ) على:

(أ) تزويد تيار سائل يشتمل على محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور الذي يشتمل على الأمين المذكور (مركبات الأمين)،

(ب) تزويد تيار الماء)،

(γ) وضع في تلامس تيار السائل المذكور مع تيار الماء المذكور.

12. طريقة وفقاً للبند 11، حيث تشتمل الخطوة (γ) على الخطوات (γ1) و (γ2) وتشتمل الخطوة (ب) على الخطوات (δ) و (ε)،

(γ1) تغذية تيار السائل المذكور، و

(γ2) تغذية تيار الماء المذكور

في عمود تقطير مكون لوضع في تلامس تيار السائل المذكور مع التيار المائي المذكور،

(δ) تصريف من عمود التقطير ماء يشتمل على أنيلين أو آنيلين و N- ميثيل أنيلين، و

(ε) تصريف من عمود التقطير محلول الصبغة عديمة اللون المائي الخالي من آنيلين أو الخالي من آنيلين و N-ميثيل آنيلين.

13. طريقة وفقاً للبند 11 أو 12، حيث تتم تغذية تيار السائل المذكور (γ1) وتيار الماء المذكور (γ2) في العمود عبر المداخل في الجدران الجانبية للعمود، ويتم تصريف الماء المذكور (δ) الذي يشتمل على آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين في قمة العمود، و يتم تصريف محلول الصبغة عديمة اللون الخالي من آنيلين المائي ( ) أو الخالي من آنيلين والخالي من N-ميثيل آنيلين (ε) في قاع العمود.

14. طريقة وفقاً لأي من البنود السابقة، حيث يكون عمود التقطير عمود مزود بصينيات أو مواد حشو.

15. محلول صبغة عديمة اللون مائي مستقر يشتمل على أمين آروماتي في شكل آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي،

حيث يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 40 جزء لكل مليون محدد وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E)، و

حيث يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في مدى تركيز من 10 إلى 45 % بالوزن على أساس إجمالي وزن المحلول، وحيث يتم قياس استقرار المحلول في درجة حرارة 23°م، أو

حيث يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في مدى تركيز من 45 إلى 65 وزن % بالوزن على أساس إجمالي وزن المحلول، وحيث يتم قياس استقرار المحلول في درجة حرارة 60° م.

16. محلول صبغة عديمة اللون مائي مستقر وفقاً للبند 15، حيث يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 30 جزء لكل مليون أو أقل من 20 جزء لكل مليون.

17. محلول صبغة عديمة اللون مائي مستقر وفقاً للبند 15 أو 16، حيث يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 10 أو أقل من 5 جزء لكل مليون.

18. محلول صبغة عديمة اللون مائي مستقر كما تم تحديده في أي من البنود 15 إلى 17، قابل الإنتاج بطريقة كما تم تعريفها في البند 9 أو 10 أو أي من البنود 11 إلى 14 بقدر ما يكون تابعاً للبند 9 أو 10.

19. طريقة لتصنيع صبغة، تشتمل على خطوة (د):

(د) أكسدة محلول الصبغة عديمة اللون المائي كما تم تعريفه في أي من البنود 15 إلى 18.

20. طريقة البند 19، تشتمل على الخطوة (ج) قبل الخطوة (د):

(ج) معالجة نسيج بمحلول الصبغة عديمة اللون كما تم تعريفه في أي من البنود 15 إلى 18.

21. طريقة تصنيع الصبغة، تشتمل على الخطوات (I) و (III):

(I) تنفيذ طريقة كما تم تعريفها في أي من البنود 1 إلى 14، يفضل البنود 9 أو 10 أو أي من البنود 11 إلى 14 بقدر الاعتماد على البند 9 أو 10،

(III) أكسدة محلول الصبغة عديمة اللون الناتج في الخطوة (I).

22. طريقة البند 21، تشتمل على الخطوة (II) قبل الخطوة (III):

معالجة نسيج بمحلول الصبغة عديمة اللون الناتج في الخطوة (I).

الوصف التفصيلي للاختراع

يشتمل مصطلح "خالي من آنيلين" كما تم استخدامه في هذا الكشف على أوسع معنى له لتركيز آنيلين أقل من 200 جزء لكل مليون أو أقل من 100 جزء لكل مليون، يفضل أقل من 80 جزء لكل مليون، يفضل أكثر أقل من 60 جزء لكل مليون، يفضل أكثر أقل من

40 جزء لكل مليون، تحديداً أقل من 30 جزء لكل مليون أو أقل من 20 جزء لكل مليون، ويفضل تحديداً أقل من 10 جزء لكل مليون أو أقل من 5 جزء لكل مليون، يتم تحديد التركيز وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E).

يحدد مصطلح "خالي من آنيلين وخالي من N-ميثيل آنيلين" كما تم استخدامه في هذا الكشف تركيز آنيلين وتركيز N-ميثيل آنيلين أقل من 200 جزء لكل مليون أو 100 جزء لكل مليون، يفضل أقل من 80 جزء لكل مليون، يفضل أكثر أقل من 60 جزء لكل مليون، يفضل أكثر أقل من 40 جزء لكل مليون، تحديداً أقل من 30 جزء لكل مليون أو أقل من 20 جزء لكل مليون ويفضل تحديداً أقل من 10 جزء لكل مليون أو أقل من 5 جزء لكل مليون، يتم تحديد التركيز وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E).

الطرق وفقاً للاختراع

وفقاً لجانب أول، يتعلق الاختراع بطريقة لإزالة أمين آروماتي في شكل آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل أنيلين من محلول الصبغة عديمة اللون المائي الذي يشتمل على الأمين الأروماتي المذكور للحصول على محلول الصبغة عديمة اللون المنقى، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي، تشتمل الطريقة على خطوات (أ) و (ب):

(أ) إضافة الماء إلى محلول الصبغة عديمة اللون المائي للحصول على محلول صبغة عديمة اللون مخفف، و

(ت) إخضاع محلول الصبغة عديمة اللون المائي الناتج في الخطوة (أ) للتقطير بحيث يتم تقطير الماء بالخارج في وزن والذي يساوي على الأقل وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

وفقاً لجانب ثان، يتعلق الاختراع بطريقة تصنيع محلول الصبغة عديمة اللون المائي الخالي من آنيلين أو الخالي من آنيلين والخالي من N-ميثيل آنيلين من محلول الصبغة عديمة اللون المائي الذي يشتمل على أنيلين أو نيلين و N-ميثيل أنيلين، يتم تحديد تركيز أنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E)، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي، تشتمل الطريقة على خطوات (أ) و (ب):

(أ) إضافة ماء لمحلول الصبغة عديمة اللون المائي للحصول على محلول ملحي مخفف ذو صبغة عديمة اللون، و

(ب) إخضاع محلول الصبغة عديمة اللون المخفف الناتج في خطوة (أ) للتقطير بحيث يتم تقطير الماء بالخارج في وزن يساوي على الأقل وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في الخطوة (أ).

يتم تحضير محلول الصبغة عديمة اللون المستخدم في الخطوة (أ) وفقاً للطرق المعروفة في هذا المجال، أي بواسطة إخضاع تركيبة مائية تشتمل على صبغة لخطوة الاختزال في وجود هيدروكسيد فلزي قلوي.

ووفقاً لذلك، تشتمل الطريقة وفقاً للاختراع على خطوة (صفر) قبل الخطوة (أ):

(صفر) إخضاع تركيبة مائية تشتمل على صبغة والتي تحتوي على أمين آروماتي في شكل آنيلين أو آنيلين و N–ميثيل أنيلين للاختزال في وجود هيدروكسيد فلزي قلوي لإنتاج محلول صبغة عديمة اللون مائية يشتمل على الأمين الأروماتي المذكور، حيث تكون الصبغة عديمة اللون في شكل ملح فلزي قلوي.

يفضل أن يتم تنفيذ الاختزال في صورة هدرجة. يمكن تنفيذ الهدرجة بواسطة الطرق المعروفة في هذا المجال.

يكون الاختزال المفضل هدرجة باستخدام نيكل Raney كمحفز.

تكون الطرق الأخرى المعروفة مثلاً الاختزال باستخدام صوديوم داي ثيونيت، الاختزال بالتحلل الكهربي مثل التحلل الكهربي غير المباشر باستخدام معقدات تراي إيثانول أمين للحديد في صورة عوامل توسيط، اختزال باستخدام إندوكسيل أو هيدروكسي أسيتون. ينبغي فهم أن الاختزال لا يقتصر على طرق الاختزال المذكورة.

وفقاً للاختراع، تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي.

يشتمل مصطلح "فلز قلوي" على ليثيوم، صوديوم وبوتاسيوم وتوليفات من اثنين أو ثلاثة منها.

ووفقاً لذلك، في أحد النماذج، يمكن أن يكون الفلز القلوي ليثيوم أو صوديوم أو بوتاسيوم.

في نموذج آخر، يمكن أن يكون الفلز القلوي ليثيوم وصوديوم، أو ليثيوم وبوتاسيوم أو صوديوم وبوتاسيوم.

في نموذج آخر، يكون الفلز القلوي ليثيوم، صوديوم وبوتاسيوم.

يعني مصطلح "ليثيوم، صوديوم وبوتاسيوم" الكاتيونات المناظرة له.

تتطابق كمية الفلز القلوي في ملح الصبغة عديمة اللون بشكل ضروري مع الكمية التي تتطابق بشكل متكافئ مع الكمية التي تكون ضرورية للتكوين المكتمل لملح الصبغة عديمة اللون. يفضل أن يحتوي الملح و/أو المحلول على من 1.5 إلى 2.5 مول قلوي لكل مول صبغة عديمة اللون، يفضل أكثر من 2.0 إلى 2.5 مول قلوي، يفضل أكثر من 2.1 إلى 2.5 مول قلوي.

في نموذج واحد، يكون الملح ملح صوديوم مثلاً الملح الذي تم الكشف عنه في الطلب الدولي رقم 94/ 23114.

في نموذج واحد، يكون الملح في شكل ملح فلزي قلوي مختلط مثل ملح صوديوم وبوتاسيوم مختلط.

في أحد النماذج، يوجد الصوديوم والبوتاسيوم في نسبة مولارية كما تم الكشف عنه في الطلب الدولي رقم 00/ 004100 مثلاً في نسبة مولارية من 2.33: 1 إلى 1: 2.33.

في نموذج آخر، يوجد الصوديوم والبوتاسيوم في نسبة مولارية من 3: 1 إلى 1: 3.

في نموذج آخر، يوجد الصوديوم والبوتاسيوم في نسبة مولارية من أعلى من 3: 1 إلى 10: 1 مثل 4: 1 إلى 8: 1 أو 5: 1 إلى 7: 1.

يكون الشخص المتمرس في هذا المجال قادر على اختيار مديات التركيز المناسبة التي فيها تكون محاليل الصبغة عديمة اللون المنقاه المناظرة المصنعة من محاليل الصبغة عديمة اللون غير المنقاه مستقرة بناءاً على النسب المولارية المستخدمة.

أيضاً، داخل المديات المولارية المعالجة للصوديوم إلى بوتاسيوم، يمكن تحضير محاليل مستقرة ومركزة.

في نموذج مفضل، يتم تزويد الصبغة عديمة اللون في شكل ملح فلزي قلوي مختلط، يفضل ملح صوديوم وبوتاسيوم مختلط، يفضل بشكل أكبر في نسبة مولارية للصوديوم إلى البوتاسيوم في مدى من 2.33 : 1 إلى 1: 2.33.

يكون من الممكن تزويد الكمية المتطلبة للهيدروكسيد الفلزي القلوي مرة واحدة قبل الهدرجة أو في أجزاء أثناء الهدرجة، أو قبل وأثناء الهدرجة. عند الضرورة، يمكن أيضاً إضافة قلوي إضافي بعد الهدرجة.

يمكن اختيار تركيز الملح الناتج بعد الخطوة (صفر) أو مستخدم في الخطوة (أ) داخل حدود واسعة ولا يتم تقييده على المتطلبات المحددة.

في أحد النماذج، يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في المحلول الناتج في خطوة (صفر) أو المستخدم في خطوة (أ) في مدى من 5 إلى 65 % بالوزن، على أساس إجمالي وزن الصوديوم الناتج في الخطوة (صفر) أو المستخدم في الخطوة (أ) مثل 10 إلى 65 % بالوزن أو 15 إلى 60 % بالوزن أو 20 إلى 55 % بالوزن أو 25 إلى 50 % بالوزن أو 25 إلى 45 % بالوزن.

في نموذج آخر، يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في المحلول الناتج في خطوة (صفر) أو المستخدم في الخطوة (أ) في مدى من 10 إلى 35 % بالوزن، على أساس إجمالي وزن المحلول الناتج في الخطوة (صفر) أو المستخدم في الخطوة (أ).

كما تمت مناقشته في قسم الخلفية، يحتوي المحلول الملحي ذو الصبغة عديمة اللون الناتج بخفض الصبغة على أمين آروماتي في شكل آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين ناتج من عمليات الإنتاج المستخدمة بشكل شائع للصبغة.

في نموذج واحد، يكون تركيز للأمين الأروماتي المذكور في المحلول الناتج في خطوة (صفر) أو المستخدم في الخطوة (أ) قبل التنقية وفقاً للخطوة (ب) في مدى من 2.000 جزء لكل مليون إلى 10.000 جزء لكل مليون.

في أحد النماذج، يكون تركيز آنيلين في مدى من 1.000 جزء لكل مليون إلى 3.000 جزء لكل مليون ويكون تركيز N-ميثيل آنيلين في مدى من 500 إلى 2000 جزء لكل مليون.

وفقاً للاختراع، في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن يكفي للسماح بالخطوة (ب) التي تقطر الماء خارجياً في وزن يساوي على الأقل وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ). يعني هذا أن لا شيء غير ذلك بعد التقطير وفقاً للخطوة (ب) يتم إنتاج محلول مائي، أي تركيبة تحتوي على ماء وتكون محلول، على الأقل في درجة حرارة التقطير.

يفضل أن يتم تنفيذ الطريقة وفقاً للخطوة (ب) في صورة عملية على دفعات أو في صورة عملية متصلة.

أثناء التقطير وفقاً للخطوة (ب)، تتم إزالة الأمين الأروماتي المذكور معاً مع الماء في صورة خليط ثابت الغليان أو في صورة خليط يشتمل على ماء و أمين (مركبات أمين).

في نموذج آخر، في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن يكفي للسماح في خطوة (ب) التي تقطر الماء خارجياً في وزن يكون واحد على الأقل ونصف المرة لوزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في الخطوة (أ).

في نموذج مفضل محدد، في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن يكفي للسماح في الخطوة (ب) بتقطير الماء خارجياً في وزن يكون على الأقل ضعف وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

في نموذج آخر، في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن يكفي للسماح في الخطوة (ب) بتقطير الماء خارجياً في وزن يكون على الأقل ثلاث مرات مقدار وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

في نموذج آخر، في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن يكفي للسماح في الخطوة (ب) بتقطير الماء خارجياً في وزن يكون أكثر من أربعة مرات مقدار وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

في نموذج مفضل آخر، في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن يكفي للسماح في الخطوة (ب) بتقطير الماء خارجياً في وزن يساوي على الأقل وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ) و لا يزيد عن أربعة مرات مقدار وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

في نموذج مفضل آخر، في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن يكفي للسماح في الخطوة (ب) بتقطير الماء خارجياً في وزن يكون على الأقل واحد ونصف المرة مقدار وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ) و لا يزيد عن أربع مرات مقدار وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

في نموذج مفضل محدد، في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن يكفي للسماح في الخطوة (ب) بتقطير الماء خارجياً في وزن يكون على الأقل ضعف وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ) و لا يزيد عن أربع مرات مقدار وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

في نموذج مفضل آخر، في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن يكفي للسماح في الخطوة (ب) بتقطير الماء خارجياً في وزن يكون على الأقل ثلاث مرات مقدار وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ) و لا يزيد عن أربع مرات مقدار وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

في نموذج مفضل آخر، في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن يكفي للسماح في الخطوة (ب) بتقطير الماء خارجياً في وزن لا يزيد عن أربع مرات مقدار وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

يمكن تنفيذ التقطير وفقاً للطرق المعروفة في هذا المجال باستخدام أجهزة تقطير معروفة ومناسبة.

في أحد النماذج، يمكن تنفيذ التقطير في ضغط منخفض.

في أحد النماذج، يمكن تنفيذ التقطير في ضغط مرتفع.

في نموذج مفضل، يتم تنفيذ التقطير في ضغط عادي.

يفضل استبعاد وجود الأكسجين أثناء التقطير لتجنب في النهاية أكسدة الصبغة عديمة اللون للصبغة. من ثم، ينبغي تنفيذ التقطير وفقاً للخطوة (ب) تحت غاز خامل مثل النيتروجين.

في أحد النماذج، في خطوة (ب) يتم تنفيذ التقطير تحت تدفق غاز خامل، أي المحلول المائي الخاضع للتقطير يتم استخلاصه في نفس الوقت. س

يكون غاز خامل مناسب أو غاز الفصل نيتروجين.

في نموذج مفضل، يتم تنفيذ التقطير باستخدام عمود تقطير.

التقطير وفقاً للخطوة (ب) باستخدام عمود تقطير

يتم استخدام بصورة مترادفة مصطلح "عمود التقطير" كما تم استخدامه هنا مع مصطلحات مثل "برج التقطير"، "عمود التقويم" أو "برج التقويم"، "برج التجزئة"، أو "برج التجزئة".

يشتمل مصطلح "عمود" كما تم استخدامه هنا في أوسع معنى على عمود أسطواني رأسي.

يشتمل مصطلح "عمود" أيضاً على عنصر هيكلي مجوف، يفضل عنصر أسطواني مجوف، حيث يتجاوز الطول القطر. لا يتم تحديد القطر ولا الطول. في أحد النماذج،

يمكن اختيار بحرية طول وقطر أو نسبة الطول إلى قطر العمود أو يمكن تحسينه في ضوء النتيجة التي يتم تحقيقها.

تتضمن الأعمدة المفضلة قطر من 0.1 إلى 4 متر مثل 0.30 متر إلى 3 متر وأطوال تتراوح من حوالي 1 متر إلى 50 متر مثل 1 إلى 30 متر.

في نموذج واحد، يكون القطر في مدى من 0.1 إلى 4 متر ويكون الطول في مدى من 1 إلى 30 متر.

في نموذج واحد، تتم مناقشة التقطير باستخدام عمود التقطير فيما يلي عند تشغيل العمود سواء في النمط الدفعي أو المتصل.

وفقاً للاختراع، يتطلب كل من الأنماط خطوات (أ) و (ب) وفقاً للاختراع أي تتم إضافة الماء إلى محلول الصبغة عديمة اللون المائي للحصول على محلول الصبغة عديمة اللون المخفف وفقاً للخطوة (أ) الذي يتم إخضاعه للتقطير وفقاً للخطوة (ب) بحيث يتم تقطير الماء خارجياً في وزن يساوي على الأقل وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور الموظف في خطوة التخفيف.

بصورة نمطية، يتم إنتاج محلول الصبغة عديمة اللون المنقى في أو من قاع عمود التقطير، حيث يتم إنتاج ماء يشتمل على أمين (مركبات أمين) في أو من قمة العمود.

في أحد النماذج، يتم تنفيذ خطوات (أ) و (ب) واحدة بعد الأخرى، أي أولاً يتم تحضير محلول الصبغة عديمة اللون المائي المخفف وفقاً للخطوة (أ) والذي يتم تقطيره بالتالي وفقاً للخطوة (ب).

في نموذج آخر، يتم تنفيذ الخطوات (أ) و (ب) بصورة متزامنة، أي يتم تحضير محلول الصبغة عديمة اللون المائي المخفف وفقاً للخطوة (أ) والذي يتم تقطيره بصورة متزامنة وفقاً للخطوة (ب).

في أحد النماذج، يتم تنفيذ خطوة (أ) خارج عمود التقطير.

وفقاً لذلك، في أحد النماذج، تتم تغذية محلول الصبغة عديمة اللون المخفف الناتج وفقاً للخطوة (أ) لعمود التقطير ويتم تقطيره وفقاً للخطوة (ب).

في أحد النماذج، عندما يتم تنفيذ الطريقة في نمط دفعي، يمكن تغذية محلول الصبغة عديمة اللون المخفف الناتج في خطوة (أ) لقاع العمود، والذي يتم إخضاعه بعد ذلك

للتقطير. بمجرد أن يتم تقطير الماء بالخارج في وزن يساوي على الأقل وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المستخدم في خطوة (أ)، يمكن إنهاء التقطير. يمكن بعد ذلك تصريف محلول الصبغة عديمة اللون المنقى، على الترتيب محلول الصبغة عديمة اللون المنتج من قاع العمود.

في نموذج آخر، عندما يتم تنفيذ الطريقة في نمط متصل، يمكن تغذية محلول الصبغة عديمة اللون المخفف الناتج وفقاً للخطوة (أ) للعمود، حيث يتم تقطير الماء بصورة متزامنة [يشتمل على الأمين (مركبات الأمين)] خارجياً، وحيث يتم تصريف محلول الصبغة عديمة اللون المنقى بصورة متزامنة، على الترتيب محلول الصبغة عديمة اللون الذي يتم تصنيعه من قاع العمود.

في نموذج آخر، يتم تنفيذ الخطوة (أ) في العمود.

بالتالي، يمكن تقطير محلول الصبغة عديمة اللون المخفف الناتج وفقاً للخطوة (أ) وفقاً للخطوة (ب) في نمط دفعي.

في نموذج آخر، عندما يتم تنفيذ الطريقة في نمط متصل، تتم تغذية محلول الصبغة عديمة اللون الذي تتم تنقيته للعمود، حيث تتم تغذية الماء بصورة متزامنة للعمود لتنفيذ خطوة (أ)، حيث يتم تقطير الماء بصورة متزامنة [الذي يشتمل على مركب الأمين (مركبات الأمين) خارجياً، وحيث يتم تصريف محلول الصبغة عديمة اللون المنقى بصورة متزامنة أيضاً، على الترتيب محلول الصبغة عديمة اللون الذي يتم تصنيعه، في أو من قاع العمود.

بداخل العمود، يزود السائل المرجع المتدفق لأسفل تبريد وتكثيف أبخرة متدفقة لأعلى مما يزيد كفاءة العمود. كلما زاد الارتداد، يكون فصل العمود أفضل للمواد ذات غليان أقل عن المواد ذات غليان أعلى.

أثناء التقطير، تتم إزالة الأمين الأروماتي المذكور (مركبات الأمين) معاً مع الماء أو بالقرب من قمة العمود، أي علوياً، حيث يتم تكثيف وتجميع الأمين والماء أو البخار بصورة نمطية.

في نموذج واحد، تتم إعادة تغذية بعض الماء والأمين (مركبات الأمين) وتجميعه في قمة العمود في العمود في قمة العمود، حيث يتم استخدامه لطرق القطرات الصغيرة لأسفل

واختيارياً المواد الصلبة، والتي تترك العمود. يمكن إجراء هذا الطرق باستخدام يفضل قطاع ذو صينية، رغم أنه قد يتم استخدام قطاع حشو هيكلي.

يمكن فصل ناتج التكثيف في طور مائي يشتمل على ماء وآنيلين.

في أحد النماذج، تتم إعادة تغذية محلول الصبغة عديمة اللون المنقى المذكور الناتج عند أو من قاع عمود التقطير للعمود وإعادة تقطيره.

في نموذج واحد، يتم تشغيل العمود في حالة مستقرة متصلة. ما لم يتم تعطيله بالتغيرات في التغذية، الحرارة، درجة الحرارة المحيطة أو التكثيف، تساوي كمية التغذية التي تتم إضافتها عادة كمية المنتج الذي يتم إزالته.

يتم ضبط كمية الحرارة التي تدخل العمود مع التغذية بحيث تساوي كمية الحرارة المزالة بواسطة الأجزاء العلوية ومع المنتجات. بالضبط بعناية، يمكن منع الرغوة، الزحف، الاحتجاز أو الغمر أو على الأقل الحد منه لمستوى متفاوت.

في ضوء ما سبق، في أحد النماذج، تشتمل الخطوة (أ) على خطوات (α) إلى (γ):

(α) تزويد تيار سائل يشتمل على محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور الذي يشتمل على الأمين المذكور (مركبات الأمين)،

(β) تزويد تيار الماء،

(γ) وضع في تلامس تيار السائل المذكور مع تيار الماء المذكور.

في نموذج آخر، تشتمل الخطوة (ب) على الخطوات (δ) و (ε)،

(δ) تصريف من عمود التقطير ماء يشتمل على أنيلين أو آنيلين و N- ميثيل أنيلين، و

(ε) تصريف من عمود التقطير محلول الصبغة عديمة اللون المائي الخالي من آنيلين أو الخالي من آنيلين و N-ميثيل آنيلين.

في أحد النماذج، يتعلق الاختراع بطريقة لإزالة أمين آروماتي في شكل آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين من محلول الصبغة عديمة اللون المائي الذي يشتمل على الأمين الأروماتي المذكور للحصول على محلول صبغة عديمة اللون منقى، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي أو

يتعلق بطريقة تصنيع محلول الصبغة عديمة اللون المائي الخالي من آنيلين أو الخالي من آنيلين والخالي من N-ميثيل آنيلين من محلول الصبغة عديمة اللون المائي الذي يشتمل

علـى أنيلـين أو نيلـين و N–ميثيـل أنيلـين، يـتم تحديـد تركيـز أنيلـين أو آنيلـين و N–ميثيـل آنيلين وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E)، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي،

تشتمل الطرق التي تشتمل على الخطوات (أ)، و (ب)، على الترتيب، حيث تشتمل الخطوة المذكورة (أ) على خطوات (α)، (γ1)، (β)، و (γ2) وتشتمل الخطوة (ب) على (δ) و (ε):

(α) تزويد تيار سائل يشتمل على محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور الذي يشتمل على الأمين المذكور (مركبات الأمين)،

(β) تزويد تيار الماء،

(γ1) تغذية تيار السائل المذكور و

(γ2) تغذية تيار الماء المذكور

في عمود تقطير مكون لوضع في تلامس تيار السائل المذكور مع تيار الماء المذكور،

(δ) تصريف من عمود التقطير ماء يشتمل على أنيلين أو آنيلين و N– ميثيل أنيلين، و

(ε) تصريف من عمود التقطير محلول الصبغة عديمة اللون المائي الخالي من آنيلين أو الخالي من آنيلين و N–ميثيل آنيلين.

وفقاً للاختراع، تتطلب الخطوة (α) تزويد تيار سائل يشتمل على محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور الذي يشتمل على الأمين المذكور (مركبات الأمين). يفضل أن يتم التزويد المذكور بواسطة تصريف محلول ملحي ذو صبغة عديمة اللون من حاوية تخزين مناظرة أو مباشرة من جهاز اختزال فيه يتم تصنيع المحلول الملحي ذو صبغة عديمة اللون بواسطة اختزال الصبغة. يكون المحلول المصرف في وضع تدفق، أي سواء تحت تأثير الضغط، الجاذبية أو المضخة، ويكون تيار. يفضل أن يتم توجيه تدفق المحلول عبر ماسورة لعمود التقطير المستخدم في خطوة (γ1).

وفقاً للاختراع، تتطلب الخطوة (β) تزويد تيار ماء. يفضل أن يتم التزويد المذكور بواسطة تصريف ماء من حاوية تخزين مناظرة أو خزان. يكون المحلول المصرف في وضع تدفق، أي سواء تحت تأثير الضغط، الجاذبية أو المضخة، ويكون تيار. يفضل أن يتم توجيه تدفق الماء عبر ماسورة لعمود التقطير المستخدم في خطوة (γ2).

يشير مصطلح "تيار الماء" المزود في خطوة (β) إلى أي تيار ماء يشتمل على ماء يكون مناسب لإزالة من أو على الأقل لتقليل محتوى آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل أنيلين في محلول الصبغة عديمة اللون الذي يشتمل على الأمين المذكور (مركبات الأمين)، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح.

في أحد النماذج، يتم التحكم في كمية الحرارة التي تدخل عمود التقطير الناتجة من تيار الماء المغذى وفقاً للخطوة (γ2) والحرارة التي تدخل مع تيار السائل المغذى وفقاً للخطوة (γ1) بحيث تساوي كمية الحرارة المزالة في الخطوات (δ) و (ε) حي يمكن أن تؤدي إضافة الحرارة الزائدة أو غير الكافية لعمود التقطير للإرغاء أو الغمر. وفقاً لذلك، يتم تنفيذ الطريقة مثل لتحقيق الظروف الأديباتية.

في نموذج آخر، يتم التحكم في كمية الحرارة التي تدخل عمود التقطير الناتجة من الجزء المسخن لتيار السائل المذكور الذي تم تصريفه من عمود التقطير وفقاً للخطوة (ε) والحرارة التي تدخل مع تيار السائل المغذى وفقاً للخطوة (γ1) بحيث تساوي كمية الحرارة المزالة في الخطوات (δ) و (ε) حي يمكن أن تؤدي إضافة الحرارة الزائدة أو غير الكافية لعمود التقطير للإرغاء أو الغمر. وفقاً لذلك، يتم تنفيذ الطريقة مثل لتحقيق الظروف الأديباتية.

أيضاً وفقاً للاختراع، تتطلب الخطوات (γ1) و (γ2) تغذية تيار السائل المذكور وتيار الماء المذكور في عمود التقطير المكون لوضع في تلامس تيار السائل المذكور مع تيار الماء المذكور.

في نموذج واحد، يشتمل عمود التقطير المذكور على مدخل تيار سائل أو مداخل تيار سائل لتغذية تيار السائل، ومدخل تيار ماء أو مداخل تيار تنقية لتغذية تيار الماء.

يمكن تزويد المداخل في أي موقع من عمود التقطير أي يمكن تزويد المداخل في قاع أو قمة أو في الجدران الجانبية لعمود التقطير.

في أحد النماذج، يتم تزويد مدخل (مداخل) تيار السائل في قاع عمود التقطير، ومدخل (مداخل تيار الماء) في القمة أو العكس.

في نموذج آخر، يتم تزويد مدخل (مداخل) تيار السائل في الجدران الجانبية لأعمدة التقطير، ومدخل (مداخل) تيار الماء في القاع أو قمة عمود التقطير.

في نموذج آخر، يتم تزويد مدخل (مداخل) تيار الماء في الجدران الجانبية لعمود التقطير، ومدخل (مداخل) تيار السائل في قاع أو قمة عمود التقطير.

في نموذج مفضل، تتم تغذية تيار السائل المذكور ($\gamma 1$) وتيار الماء المذكور ($\gamma 2$) في العمود عبر المداخل في الجدران الجانبية للعمود ويتم تصريف الماء المذكور (δ) الذي يشتمل على آنيلين أو آنيلين و N–ميثيل أنيلين في قمة العمود، ويتم تصريف محلول الصبغة عديمة اللون المائي الخالي من آنيليتن أو الخالي من آنيلين و N– ميثيل آنيلين في قاع العمود.

يفضل أن يتم تصميم مدخل تيار الماء (مداخل) و/أو مدخل (مداخل) تيار السائل في شكل رشاش أو رشاشات. يكون استخدام الرقاقات المثقوبة مثل مداخل تيار التنقية و/أو مداخل تيار السائل ممكناً.

في أحد النماذج، يتم تنفيذ الوضع في تلامس بحيث يتم حشو عمود التقطير جزئياً أو كلياً بالسائل الناتج من تيار السائل، ويتم ترتيب مدخل (مداخل) تيار الماء بحيث يجب أن يتدفق تيار الماء المغذى بشكل ضروري من خلال أو في السائل. س

في نموذج آخر، يتم ترتيب مدخل (مداخل) تيار السائل وتيار الماء بحيث تتقاطع التيارات مع بعضها البعض.

في نموذج آخر، يمكن تنفيذ الوضع في تلامس للتيارات في طريقة معاكسة للتيار.

في نموذج آخر، يمكن تنفيذ الوضع في تلامس للتيارات في طريقة متزامنة مع التيار، مثلاً عندما يكون مدخل (مداخل) السائل والماء متطابقة، أي تتم تغذية التيارات عبر مدخل مشترك أو مداخل مشتركة.

في نموذج آخر، يحتوي عمود التقطير على وسائل لتوجيه تيار السائل وتيار الماء بحيث تلامس بعضها البعض. تكون هذه الوسائل معروفة في هذا المجال. تتم ذكر بصورة تمثيلية ألواح ومواد ملء مثل حلقات Rasching.

يتم استخدام بصورة مترادفة مصطلح "صفيحة" كما تم استخدامه هنا مع مصطلح "صينية".

يتم استخدام بصورة مترادفة مصطلح "مادة الحشو" كما تم استخدامه هنا مع مصطلح "حشو".

وفقاً للاختراع، تتطلب الخطوة (δ) تصريف من عمود التقطير ماء يشتمل على آنيلين أو آنيلين و N–ميثيل آنيلين.

تتمثل نتيجة الطريقة وفقاً للاختراع في أن تركيز الآنيلين أو آنيلين و N–ميثيل آنيلين للسائل المصرف من عمود التقطير وفقاً للخطوة (ε) يكون أقل من تركيز آنيلين أو آنيلين و N–ميثيل آنيلين لتيار السائل المغذى لعمود التقطير وفقاً للخطوة (γ1) عبر مدخل (مداخل) تيار السائل.

في نموذج مفضل، يتم تنفيذ الخطوات (α) إلى (ε) بصورة متزامنة أي تكون العملية عملية متصلة.

في نموذج آخر، يمكن تنفيذ العملية بصورة متقطعة، أي كعملية على دفعات. في نموذج واحد، يتم حشو عمود التقطير سائل مزود بتيار سائل وفقاً للخطوة (γ1). بالتالي، يتم تنفيذ خطوات (γ2) و (δ). بعد التلامس وفقاً للخطوة (δ)، يتم تصريف محلول الصبغة عديمة اللون المنقى من الجهاز وفقاً للخطوة (ε). يمكن تكرار الطريقة.

يشتمل العمود المستخدم في طريقة الاختراع في مراحل نظرية. يشتمل مصطلح "مرحلة نظرية" كما تم استخدامه هنا على منطقة افتراضية أو مرحلة فيها ينشئ طوران، مثل طور السائل الناتج من تيار السائل وطور التنقية مثل طور البخار الناتج من تيار التنقية كما تم تحديده هنا، في العمود توازن مع بعضها البعض. يمكن أيضاً الإشارة إلى هذه المراحل للتوازن بمرحلة التوازن أو مرحلة مثالية.

يمكن أن يعتمد عدد المراحل النظرية المتطلب في الطريقة وفقاً للاختراع على النوع المحدد للعمود المستخدم. يمكن تحديد وفقاً للطرق المعروفة في هذا المجال، مع الأخذ في الاعتبار الدرجة المرغوب فيها لفصل آنيلين أو آنيلين و N–ميثيل آنيلين في الجزء الناتج (الأجزاء)، أي الناتج في الخطوات (δ) و (ε). يمكن أيضاً أن يعتمد على كمية السائل المرتد المستخدم.

يمكن بعد ذلك اختيار خيار التصميم النهائي لعدد المراحل التي يتم استخدامها في تحقيق صناعي على أساس الاتزان الاقتصادي بين تكلفة المراحل الإضافية وتكلفة استخدام معدل سائل مرتد أعلى.

في نموذج واحد، يمكن أن يتضمن العمود من 5 إلى 50 مرحلة نظرية.

في نموذج آخر، يمكن أن يتضمن العمود من 10 إلى 40 مرحلة نظرية.

في نموذج واحد، يمكن تشغيل العمود في ضغط منخفض.

في نموذج آخر، يمكن تشغيل العمود في ضغط يساوي إلى حد كبير للضغط الجوي.

في نموذج آخر، يمكن تشغيل العمود في ضغط أعلى من الضغط الجوي.

في نموذج واحد، يمكن أن يعمل العمود في ضغط مرتفع مثل ضغط في مدى من 0.1 * 10 ^{5} باسكال مطلق (0.10 بار مطلق) إلى 0.95* 10 ^{5} باسكال مطلق (0.95 بار مطلق). في هذه الظروف، يمكن ضبط درجة حرارة العمود في مدى من 40ْ م إلى 95ْ م.

في نموذج آخر، يمكن أن يعمل العمود في ضغط يساوي إلى حد كبير ضغط جوي أي في مدى 0.95* 10 ^{5} باسكال مطلق (0.95 بار مطلق) إلى 1.2* 10 ^{5} باسكال مطلق (1.2 بار مطلق). في هذه الظروف، يتم ضبط درجة حرارة العمود في مدى من 95ْ م إلى 110ْ م.

في نموذج آخر، يمكن تشغيل العمود باستخدام ضغوط أعلى من الضغط الجوي، اختيارياً تحت ضغط 1.2 * 10 ^{5} باسكال مطلق (1.2 بار مطلق) إلى 11* 10 ^{5} باسكال مطلق (11 بار مطلق) مثلاً عند 7 * 10 ^{5} (7 بار مطلق). يمكن ضبط درجة حرارة العمود في مدى من 110ْ م إلى 190ْ م مثلاً في مدى 160ْ م إلى 170ْ م.

يتم قياس درجات الحرارة المذكورة في قاع العمود وتعتمد على كمية البخار التي تغادر العمود في القمة.

للتسخين، في نموذج واحد، يتم استخدام سخان حيزي. يضم مصطلح "السخان الحيزي" كما تم استخدامه هنا جهاز مستخدم لتسخين منطقة صغيرة أحادية، مثلاً منطقة قاع العمود. وفقاً لذلك، يفضل أن يتم ترتيب السخان الحيزي المذكور عند أو بالقرب من قاع العمود.

في نموذج آخر، يتم تسخين المناطق العليا للعمود.

في نموذج آخر، يتم تسخين المناطق السفلى والعليا للعمود.

يمكن تزويد الجهاز بوسائل مزيلة للرغوة مثل عوارض، يفضل مركبة في الجزء السفلي للعمود المستخدم، عند الضرورة بشكل كلي.

في نموذج آخر، يمكن دعم إزالة الرغوة بإضافة مزيل الرغوة لمحلول الصبغة عديمة اللون الذي تتم تنقيته. رغم أنه يمكن استخدام مزيلات رغوة متغايرة مثل زيوت سليكون، يفضل

استخدام مزيلات رغوة متجانسة والتي تتم إذابتها في محلول الصبغة عديمة اللون، والتي لا تؤثر سلبياً على الأكسدة اللاحقة للصبغة عديمة اللون المنقاه إلى الصبغة. س

تحديداً، وفقاً للاختراع، يتم اختيار الجهاز المستخدم في خطوات (γ1) و (γ2) من المجموعة التي تتكون من عمود صفائحي، عمود محشو، أو اثنين أو أكثر من أي من الأعمدة المذكورة.

يتم استخدام مصطلح "عمود صفائحي" كما تم استخدامه هنا بصورة مترادفة مع مصطلح "برج ذو صينية" أو "عمود ذو صينية".

تكون الأعمدة الصفائحية والأعمدة المحشوة معروفة في هذا المجال.

في نموذج واحد، يحتوي العمود على تتابع أو تتابعات والتي يتم تصميمها في صورة عمود صفائحي وتتابع أو تتابعات والتي يتم تصميمها في صورة عمود محشو لتحسين بشكل أكبر الطريقة.

في نموذج آخر، يحتوي العمود على تتابع أو تتابعات والتي يتم تصميمها في صورة عمود صفائحي وتتابع أو تتابعات والتي يتم تصميمها في صورة عمود محشو لتحسين بشكل أكبر الطريقة.

في نموذج آخر، يتم توصيل الأعمدة الصفائحية المتعددة أو الأعمدة المحشوة بالتسلسل لتحسين بشكل أكبر الطريقة.

في نموذج آخر، يتم توصيل العمود الصفائحي بعمود محشو لتحسين بشكل أكبر الطريقة.

في نموذج آخر، يتم توصيل عمود صفائحي بعمود صفائحي وعمود فقاعي لتحسين الطريقة بشكل أكبر.

في نموذج آخر، يتم تنفيذ تنقية مسبقة كما تم الكشف عنه في المجال السابق، حيث يتم تنفيذ التنقية النهائية بالطريقة وفقاً للاختراع.

يشتمل مصطلح "التنقية المسبقة" كما تم استخدامه هنا على تقطير الماء خارجياً من محلول ملحي مناظر ذو صبغة عديمة اللون، الاستخلاص بمذيب عضوي مناسب، تقطير بالبخار أو الاستخلاص بالنيتروجين أو اثنين أو أكثر من ذلك.

يكون على سبيل المسار أنه في الطريقة وفقاً للاختراع يجب استبعاد وجود الأكسجين لمنع الأكسدة في النهاية للصبغة عديمة للون للصبغة.

تتم مناقشة الأعمدة المستخدمة فيما يلي بتفصيل أكبر.

عمود صفائحي.

في نموذج واحد، يكون عمود التقطير عمود صفائحي.

في نموذج مفضل، يتم ترتيب العمود الصفائحي في شكل برج، أي يتم ترتيبه في طريقة عمودية.

في نموذج واحد، يكون ارتفاع العمود أكثر من 5 متر، يفضل 5 إلى 50 متر، ويفضل أكثر 10 إلى 40 متر.

فيما يتصل بالعمود الصفائحي، يتم وصف المراحل النظرية أيضاً في صورة صينيات نظرية أو صفائح نظرية.

في نموذج واحد، تكون "صينيات" ذات غطاء فقاعي أو "صفائح" كما هي معروفة في هذا المجال ويتم تزويدها بداخل العمود لتزويد تلامس جيد بين البخار المتدفق لأعلى والسائل المتدفق لأسفل بداخل العمود.

يفضل أن يتم تصنيع الصينيات أو الصفائح من صفائح فولاذية دائرية، وعادة مركبة داخل العمود في فواصل حوالي 60 إلى 75 سم حتى ارتفاع العمود.

في أحد النماذج، تكون الصينية صينية ذات غطاء فقاعي أو صينية ذات غطاء صمام.

يشتمل مصطلح "صينية ذات غطاء فقاعي" كما تم استخدامه هنا على غطاء مشقق على ماسورة صاعدة مركزية، حيث يتدفق الغاز من خلال الماسورة الصاعدة ويكون التدفق العكسي تحت الغطاء، يمر لأسفل من خلال الحلقة بين الماسورة الصاعدة والغطاء، ويمر في النهاية داخل السائل من خلال سلسلة من الفتحات أو الشقوق في الجانب السفلي للغطاء.

يشتمل مصطلح "صينية ذات غطاء صمام" كما تم استخدامه هنا على صينية مع ثقوب والتي تتم تغطيتها بواسطة أغطية قابلة الرفع. يرفع تدفق البخار الأغطية، مما ينتج ذاتياً منطقة تدفق لمرور البخار. يوجه غطاء الرفع البخار لتدفق أفقياً في السائل.

في أحد النماذج، تكون الصينية صينية مثقوبة، أي صينية نخل.. يشتمل "صينية النخل" على صينية فيها يحدث التلامس المرغوب فيه بين البخار والسائل كبخار، يتدفق لأعلى من خلال الثقوب، يدخل في تلامس مع السائل المتدفق لأسفل من خلال الثقوب.

في أحد النماذج، يتم تحقيق التلامس بواسطة تركيب أغطية فقاعية أو أغطية صمامات في كل ثقب لتعزيز تكوين فقاعات البخار التي تتدفق من خلال طبقة رقيقة من السائل المحتفظ به بسلك على كل صينية.

وفقاً لذلك، في نموذج واحد، يمكن اختيار الصينيات من صينيات مثقوبة، صينيات ذات غطاء فقاعي أو صينيات ذات غطاء صمام أو اثنين أو ثلاثة من ذلك.

تكون الصينيات المثقوبة، الصينيات ذات غطاء فقاعي أو صينيات ذات غطاء صمام معروفة في هذا المجال.

في أحد النماذج، تشتمل التغذية للعمود الصفائحي على أو يكون تيار سائل مزود وفقاً للخطوة (α) وتيار ماء مزود وفقاً للخطوة (β) والذي تتم تغذيتهما في العمود وفقاً للخطوات (γ1) و (γ2). يتم تجميع محلول الصبغة عديمة اللون المنقى في قاع العمود بينما يتم تجميع الماء الذي يشتمل على الأمين (مركبات الأمين) في القمة. يمكن إعادة تدوير السائل والبخار المنتج في القمة والقاع.

يحتوي البخار المجمع في القمة وفقاً للخطوة (δ) على آنيلين أو آنيلين و n-ميثيل آنيلين والذي تمت إزالته من محلول الصبغة عديمة اللون.

يحتوي السائل المجمع في القاع وفقاً للخطوة (ε) على محلول الصبغة عديمة اللون المنقى.

عمود محشو

في أحد النماذج، يتم استبدال صفائح العمود الصفائحي كما تم الكشف عنه أعلاه بقطاعات محشوة أي بقطاعات تشتمل على مادة حشو. ووفقًا لذلك، يكون بعد ذلك الجهاز المستخدم للتنقية عمود محشو.

ووفقاً لذلك، يمكن استخدام مادة الحشو في العمود بدلاً من صينيات، خاصة عندما تكون هبوطات الضغط المنخفض عبر العمود متطلبة، عند الحشو تحت التفريغ. يمكن أن تكون هذه المادة للحشو إما حشو مفرغ عشوائي مثل حلقات Raschig أو فلز رقائقي هيكلي كما هو معروف في هذا المجال.

في أحد النماذج، يمكن أن تتضمن حشوات شكل هندسي منتظم مثل حلقات متراصة، شبكات أو حلقات هيكلة خاصة أو سروج.

تكون الحلقات مثلاً حلقات Raschig أو حلقات بول.

يمكن أن تكون السروج سروج ®Intalox.

في أحد النماذج، يمكن أن تتضمن الحشوات شكل غير منتظم.

يمكن ترتيب الحشوات عشوائياً في العمود، حيث يتم تفريغ الحلقات، السروج والأشكال الخاصة في العمود وتأخذ ترتيب عشوائي.

في نموذج آخر، يمكن ترتيب الحشوات بشكل منتظم في العمود.

يمكن تصنيع الحلقات، السروج أو الأشكال المهيكلة الخاصة من تشكيلة من المواد مثل الخزف، فلزات، مواد لدنة وكربون.

في أحد النماذج، يكون أيضاً استخدام الحشوات المهيكلة مثل شبكة سلكية أو رقاقات مثقوبة ممكناً. س

يمكن تحديد الارتفاع الضروري للحشوة وفقاً للطرق المعروفة في هذا المجال.

في أحد النماذج، تشتمل التغذية للعمود المحشو على أو تكون تيار سائل مزود وفقاً للخطوة (α) وتيار تنقية مثل تيار بخار مزود وفقاً للخطوة (β)، والتي تتم تغذيتهما في العمود وفقاً للخطوات (γ1) و (γ2). يتم تجميع السائل في قاع العمود المحشو بينما يتم تجميع البخار في القمة. يمكن إعادة تدوير السائل والبخار المجمع في القمة وفي القاع. س

يحتوي البخار المجمع في القمة وفقاً للخطوة (δ) على آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين والذي تمت إزالته من محلول الصبغة عديمة اللون.

يحتوي السائل المجمع في القاع وفقاً للخطوة (ε) على محلول الصبغة عديمة اللون المنقى.

في أحد النماذج، قبل التقطير المنفذ في خطوة (ب)، يتم اختيار تركيز الصبغة التي تحتوي على أمين آروماتي في التركيبة المائية المستخدمة في خطوة (أ) بحيث يتم الحصول على الصبغة عديمة اللون المذكورة في خطوة (أ) في تركيز أقل من 25 % بالوزن.

ووفقاً لذلك، في أحد النماذج، يكون تركيز محلول ملح الصبغة عديمة اللون المستخدم في خطوة (ب) أيضاً أقل من 25 % بالوزن.

يمكن أن يكون التركيز الأقل من 25 % بالوزن مفيد حيث أثناء التقطير، يتم تقطير الماء والأمين (مركبات الأمين) الأروماتي المذكور خارجياً، ويتم تنقية المحلول الملحي للصبغة عديمة اللون وفي نفس الوقت يتم تركيز المحلول حيث يمكن الحصول على محلول ملحي ذو صبغة عديمة اللون مركز منقى ومستقر.

نظراً لتقطير الماء والأمين، يمكن تركيز المحلول الناتج في خطوة (ب) فيما يتعلق بالمحلول المستخدم في خطوة (ب)، على الترتيب الناتج بعد خطوة (أ). في أحد النماذج، يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في المحلول الناتج في الخطوة (صفر) أو المستخدم في الخطوة (أ) في مدى من 5 إلى 65 % بالوزن مثل 10 إلى 60 % بالوزن أو 15 إلى 55 % بالوزن أو 20 إلى 50 % بالوزن أو 25 إلى 45 % بالوزن، على أساس إجمالي وزن المحلول الناتج في خطوة (صفر) أو المستخدم في الخطوة (أ).

في أحد النماذج، يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في المحلول المنقى الناتج بعد خطوة (ب) في مدى من 45 إلى 65 % بالوزن، على أساس إجمالي وزن المحلول.

في أحد النماذج، يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في المحلول الناتج في خطوة (صفر) أو المستخدم في خطوة (أ) في مدى من 10 إلى 40 % بالوزن، وبعد الخطوة (ب)، يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في المحلول المنقى في مدى من 45 إلى 65 % بالوزن، على أساس إجمالي وزن المحلول.

أيضاً، في أحد النماذج، يتم اختيار وزن الماء المضاف في خطوة (أ) والماء المقطر خارجياً في خطوة (ب) بحيث بعد الخطوة (ب) يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في المحلول المنقى في مدى من 45 إلى 65 % بالوزن، على أساس إجمالي وزن المحلول.

تحتوي المحاليل المركزة الناتجة على أقل من 40 جزء لكل مليون أو أقل من 30 جزء لكل مليون أمين آروماتي، يفضل أقل من 20 جزء لكل مليون أو أقل من 10 جزء لكل مليون أو حتى أقل من 5 جزء لكل مليون.

عند الضرورة، يمكن تخفيف المحلول الناتج في خطوة (ب) لمدى تركيز محدد مسبقاً مهيأ للاستخدام أو متطلبات الاستقرار.

في أحد النماذج، يتم ضبط التركيز لمدى من 10 إلى 54 % بالوزن مثل 15 إلى 45 % بالوزن عند الضرورة بإضافة الماء. تكون مديات التركيز المناسبة الأخرى مثلاً 20 إلى 45 % بالوزن أو 25 إلى 45 % بالوزن.

في الواقع أنه عند التخفيف يتم خفض محتوى الأمين الأروماتي بشكل أكبر.

في نموذج مفضل، لم يعد الأمين الأروماتي المذكور قابل الكشف. يمكن وصف هذه المحاليل بالخالية من آنيلين.

في أحد النماذج، يتم ضبط تركيز ملح الصبغة عديمة اللون لمدى تركيز من 10 إلى 45 % بالوزن مثل 15 إلى 45 % بالوزن أو 20 إلى 45 % بالوزن أو 25 إلى 45 % بالوزن على أساس إجمالي وزن المحلول، لتوفير المحلول الملحي ذو الصبغة عديمة اللون المستقر وحيث يتم قياس استقرار المحلول في درجة حرارة 23°م.

يشير مصطلح "استقرار المحلول" إلى محلول والذي لا يكون عرضة للبلورة أو ترسيب في درجة حرارة محددة.

في نموذج أخر، يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في مدى تركيز من 45 إلى 65 % بالوزن على أساس إجمالي وزن المحلول، وحيث يتم قياس استقرار المحلول في درجة حرارة 60°م. وفقاً للجانب الثالث، يتعلق الاختراع بمحلول صبغة عديمة اللون مائي مستقر يشتمل على أمين آروماتي في شكل آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين، حيث تكون الصبغة عديمة اللون في شكل ملح فلزي قلوي،

حيث يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 40 جزء لكل مليون محدد وفقاً لـ ISO 14362-1:2017(E)، و

حيث يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في مدى تركيز من 10 إلى 45 % بالوزن مثل 15 إلى 45 % بالوزن أو 20 إلى 45 % بالوزن أو 25 إلى 45 % بالوزن على أساس إجمالي وزن المحلول، وحيث يتم قياس استقرار المحلول في درجة حرارة 23°م.

في نموذج آخر، يتعلق الاختراع بمحلول صبغة عديمة اللون مائي مستقر يشتمل على أمين آروماتي في شكل آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين، حيث تكون الصبغة عديمة اللون في شكل ملح فلزي قلوي،

حيث يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 100 جزء لكل مليون محدد وفقاً لـ ISO 14362-1:2017(E)، و

حيث يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في مدى تركيز من 45 إلى 65 % بالوزن مثل 45 إلى 60 % بالوزن على أساس إجمالي وزن المحلول، وحيث يتم قياس استقرار المحلول في درجة حرارة 60°م.

في نموذج مفضل، يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 40 جزء لكل مليون.

في نموذج مفضل آخر، يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 30 جزء لكل مليون.

في نموذج مفضل آخر، يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 20 جزء لكل مليون.

في نموذج مفضل آخر، يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 10 جزء لكل مليون.

في نموذج مفضل آخر، يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 5 جزء لكل مليون.

في نموذج مفضل آخر، لم يعد تركيز الأمين الأروماتي قابل الكشف.

في نموذج أول، يمكن الحصول على محلول الصبغة عديمة اللون المائي بطريقة كما تم تعريفه في الجانب الأول أو الجانب الثان.

يمكن تحويل ملح الصبغة عديمة اللون الناتج في الطريقة وفقاً للجانب الأول أو الجانب الثان أو محلول الصبغة عديمة اللون المائي المحدد في الجانب الثالث إلى الصبغة أو يمكن استخدامه في عملية الصباغة بالراقود لصباغة نسيج.

ووفقاً لذلك، في جانب رابع، يتعلق الاختراع بطريقة تصنيع صبغة، تشتمل على خطوة (د):

(د) أكسدة محلول الصبغة عديمة اللون المائي كما تم تعريفه في الجانب الثالث.

في أحد النماذج، تشتمل الطريقة على خطوة (ج) قبل الخطوة (د):

(ج) معالجة نسيج بمحلول الصبغة عديمة اللون كما تم تعريفه في الجانب الثالث.

في نموذج آخر، يتعلق الاختراع بطريقة تصنيع صبغة، تشتمل على خطوات (I) و (III):

(I) تنفيذ طريقة كما تم تعريفه في الجانب الأول أو الجانب الثان أو أي نموذج معرف هنا،

(III) أكسدة محلول الصبغة عديمة اللون الناتج في خطوة (I).

في أحد النماذج، تشتمل الطريقة على خطوة (II) قبل الخطوة (III):

(II) معالجة نسيج بمحلول الصبغة عديمة اللون الناتج في خطوة (I).

الأمثلة

مثال 1 (مقارن)

تم إخضاع 1000 جم من 30 % بالوزن من محلول الصبغة عديمة اللون (يحتوي على 6.5 % بوزن الفلز القلوي، 2.495 جزء لكل مليون آنيلين و 1.480 جزء لكل مليون N-ميثيل آنيلين) للتقطير في ضغط محيط. بعد أن تم تقطير 470 مل من ماء خارجياً، تم إنتاج 57 % بالوزن من المحلول. كان محتوى آنيلين في المحلول المركز الناتج 173

جزء لكل مليون و كان تركيز N–ميثيل أمين 9 جزء لكل مليون وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E).

مثال 2

تمت إضافة 1000 جم ماء إلى 2000 جم من 30 % بالوزن من محلول الصبغة عديمة اللون (يحتوي على 6 % إلى 7 % بوزن الفلز القلوي، 2.380 جزء لكل مليون آنيلين و 1.375 جزء لكل مليون N–ميثيل آنيلين). بالتالي، تم إخضاع التركيبة للتقطير في ضغط محيط. بعد أن تم تقطير 2000 مل من ماء خارجياً، تم إنتاج 60 % بالوزن من المحلول. كان محتوى آنيلين في المحلول المركز الناتج 38 جزء لكل مليون و كان تركيز N–ميثيل أمين 2.0 جزء لكل مليون وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E).

مثال 3

تمت إضافة 2000 جم ماء إلى 2000 جم من 30 % بالوزن من محلول الصبغة عديمة اللون (يحتوي على 6.5 % بوزن الفلز القلوي، 2.350 جزء لكل مليون آنيلين و 1.335 جزء لكل مليون N–ميثيل آنيلين). بالتالي، تم إخضاع التركيبة للتقطير في ضغط محيط. بعد أن تم تقطير 3000 مل من ماء خارجياً، تم إنتاج 60 % بالوزن من المحلول. كان محتوى آنيلين في المحلول المركز الناتج 16 جزء لكل مليون و كان تركيز N–ميثيل أمين 0.3 جزء لكل مليون وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E).

مثال 4

تمت إضافة 3000 جم ماء إلى 2000 جم من 30 % بالوزن من محلول الصبغة عديمة اللون (يحتوي على 6.5 % بوزن الفلز القلوي، 2.164 جزء لكل مليون آنيلين و 1.170 جزء لكل مليون N–ميثيل آنيلين). بالتالي، تم إخضاع التركيبة للتقطير في ضغط محيط. بعد أن تم تقطير 4000 مل من ماء خارجياً، تم إنتاج 60 % بالوزن من المحلول. كان محتوى آنيلين في المحلول المركز الناتج 5 جزء لكل مليون محدد وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E). لم يتم الكشف عن N–ميثيل أمين.

مثال 5

تم تخفيف 1000 جم من محلول الصبغة عديمة اللون الناتج في مثال 4 بـ 500 جم من ماء لتؤدي إلى 40 % بوزن المحلول. تضمن هذا المحلول محتوى آنيلين أقل من 5 جزء

لكل مليون محدد وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E). تم استخدام المحلول في الصباغة بالراقود وتزويده لأشكال عميقة.

عناصر الحماية

1. طريقة لإزالة أمين آروماتي في شكل آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل أنيلين من محلول الصبغة عديمة اللون المائي الذي يشتمل على الأمين الأروماتي المذكور للحصول على محلول الصبغة عديمة اللون المنقى، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي، تشتمل الطريقة على خطوات (أ) و (ب):

(أ) إضافة الماء إلى محلول الصبغة عديمة اللون المائي للحصول على محلول صبغة عديمة اللون مخفف، و

(ب) إخضاع محلول الصبغة عديمة اللون المائي الناتج في الخطوة (أ) للتقطير بحيث يتم تقطير الماء بالخارج في وزن والذي يساوي على الأقل وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

2. طريقة تصنيع محلول الصبغة عديمة اللون المائي الخالي من آنيلين أو الخالي من آنيلين والخالي من N-ميثيل آنيلين من محلول الصبغة عديمة اللون المائي الذي يشتمل على أنيلين أو نيلين و N-ميثيل أنيلين، يتم تحديد تركيز أنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E)، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي، تشتمل الطريقة على خطوات (أ) و (ب):

(أ) إضافة ماء لمحلول الصبغة عديمة اللون المائي للحصول على محلول ملحي مخفف ذو صبغة عديمة اللون، و

(ب) إخضاع محلول الصبغة عديمة اللون المخفف الناتج في خطوة (أ) للتقطير بحيث يتم تقطير الماء بالخارج في وزن بحيث يساوي على الأقل وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في الخطوة (أ).

3. الطريقة وفقاً لعنصر الحماية 1 أو 2، حيث يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في المحلول المستخدم في خطوة (أ) في مدى من 5 إلى 65 % بالوزن، على أساس إجمالي وزن المحلول.

4. طريقة وفقاً لأي من عناصر الحماية 1 إلى 3، حيث يكون تركيز الأمين الأروماتي المذكور في المحلول المستخدم في الخطوة (أ) في مدى من 2000 جزء لكل مليون إلى 10000 جزء لكل مليون.

5. طريقة وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث يكون تركيز الآنيلين في المحلول المستخدم في خطوة (أ) في مدى من 1000 جزء لكل مليون إلى 3000 جزء لكل مليون ويكون تركيز N–ميثيل أنيلين في مدى من 500 إلى 2000 جزء لكل مليون.

6. طريقة وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن كاف للسماح في الخطوة (ب) بتقطير الماء في وزن والذي يكون على الأقل واحد ونصف المرة مقدار وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

7. طريقة وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث في خطوة (أ) تتم إضافة الماء في وزن كاف للسماح في خطوة (ب) بتقطير الماء بالخارج في وزن والذي يكون على الأقل ضعف وزن محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور المستخدم في خطوة (أ).

8. طريقة وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث في خطوة (ب) يتم تنفيذ التقطير تحت تدفق الغاز الخامل.

9. طريقة وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث يتم اختيار وزن الماء المضاف في خطوة (أ) والماء المقطر خارجياً في خطوة (ب) بحيث بعد الخطوة (ب) يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في المحلول المنقي في مدى من 40 إلى 65 % بالوزن، على أساس إجمالي وزن المحلول.

10. طريقة وفقاً لعنصر الحماية 9، حيث يتم ضبط التركيز لمدى من 10 إلى 45 % بالوزن، عند الضرورة بإضافة الماء.

11. طريقة وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث تشتمل الخطوة (أ) على:

(α) تزويد تيار سائل يشتمل على محلول الصبغة عديمة اللون المائي المذكور الذي يشتمل على الأمين المذكور (مركبات الأمين)،

(β) تزويد تيار الماء،

(γ) وضع في تلامس تيار السائل المذكور مع تيار الماء المذكور.

12. طريقة وفقاً لعنصر الحماية 11، حيث تشتمل الخطوة (γ) على الخطوات (γ1) و (γ2) وتشتمل الخطوة (ب) على الخطوات (δ) و (ε)،

(γ1) تغذية تيار السائل المذكور، و

(γ2) تغذية تيار الماء المذكور

في عمود تقطير مكون لوضع في تلامس تيار السائل المذكور مع التيار المائي المذكور،

(δ) تصريف من عمود التقطير ماء يشتمل على أنيلين أو آنيلين و N- ميثيل أنيلين، و

(ε) تصريف من عمود التقطير محلول الصبغة عديمة اللون المائي الخالي من آنيلين أو الخالي من آنيلين و N-ميثيل آنيلين.

13. طريقة وفقاً لعنصر الحماية 11 أو 12، حيث تتم تغذية تيار السائل المذكور (γ1) وتيار الماء المذكور (γ2) في العمود عبر المداخل في الجدران الجانبية للعمود، ويتم تصريف الماء المذكور (δ) الذي يشتمل على آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين في قمة العمود، و يتم تصريف محلول الصبغة عديمة اللون الخالي من آنيلين المائي ( ) أو الخالي من آنيلين والخالي من N-ميثيل آنيلين (ε) في قاع العمود.

14. طريقة وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة، حيث يكون عمود التقطير عمود مزود بصينيات أو مواد حشو.

15. محلول صبغة عديمة اللون مائي مستقر يشتمل على أمين آروماتي في شكل آنيلين أو آنيلين و N-ميثيل آنيلين، حيث تكون الصبغة عديمة اللون المذكورة في شكل ملح فلزي قلوي،

حيث يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 40 جزء لكل مليون محدد وفقاً لـ ISO 14362-1: 2017(E)، و

حيث يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في مدى تركيز من 10 إلى 45 % بالوزن على أساس إجمالي وزن المحلول، وحيث يتم قياس استقرار المحلول في درجة حرارة 23°م، أو

حيث يكون تركيز ملح الصبغة عديمة اللون في مدى تركيز من 45 إلى 65 وزن % بالوزن على أساس إجمالي وزن المحلول، وحيث يتم قياس استقرار المحلول في درجة حرارة 60°م.

16. محلول صبغة عديمة اللون مائي مستقر وفقاً لعنصر الحماية 15، حيث يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 30 جزء لكل مليون أو أقل من 20 جزء لكل مليون.

17. محلول صبغة عديمة اللون مائي مستقر وفقاً لعنصر الحماية 15 أو 16، حيث يكون تركيز الأمين الأروماتي أقل من 10 أو أقل من 5 جزء لكل مليون.

18. محلول صبغة عديمة اللون مائي مستقر كما تم تحديده في أي من عناصر الحماية 15 إلى 17، قابل الإنتاج بطريقة كما تم تعريفها في عنصر الحماية 9 أو 10 أو أي من عناصر الحماية 11 إلى 14 بقدر ما يكون تابعاً لعنصر الحماية 9 أو 10.

19. طريقة لتصنيع صبغة، تشتمل على خطوة (د):

(د) أكسدة محلول الصبغة عديمة اللون المائي كما تم تعريفه في أي من عناصر الحماية 15 إلى 18.

20. طريقة وفقاً لعنصر الحماية 19، تشتمل على الخطوة (ج) قبل الخطوة (د):

(ج) معالجة نسيج بمحلول الصبغة عديمة اللون كما تم تعريفه في أي من عناصر الحماية 15 إلى 18.

21. طريقة تصنيع الصبغة، تشتمل على الخطوات (I) و (III):

(I) تنفيذ طريقة كما تم تعريفها في أي من عناصر الحماية 1 إلى 14، يفضل عناصر الحماية 9 أو 10 أو أي من عناصر الحماية 11 إلى 14 بقدر الاعتماد على عنصر الحماية 9 أو 10،

(III) أكسدة محلول الصبغة عديمة اللون الناتج في الخطوة (I).

22. طريقة عنصر الحماية 21، تشتمل على الخطوة (II) قبل الخطوة (III):

(II) معالجة نسيج بمحلول الصبغة عديمة اللون الناتج في الخطوة (I).

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE

OMPIC

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية

RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE

Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 48431	Date de dépôt : 10/08/2018 Date d'entrée en phase nationale : 02/03/2020
Déposant : ARCHROMA IP GMBH	Date de priorité: 11/08/2017
Intitulé de l'invention : SOLUTION DE SEL DE LEUCOINDIGO PRÉSENTANT UNE TRÈS FAIBLE TENEUR EN ANILINE ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION	
Classement de l'objet de la demande : CIB: D 06P 1/22(2006.01), C 09B 7/02(2006.01), C 09B 7/12(2006.01)	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants : Partie 1 : Considérations générales ☒ Cadre 1 : Base du présent rapport ☐ Cadre 2 : Priorité Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité ☐ Cadre 3 : Remarques de clarté ☐ Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée ☐ Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention ☐ Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité ☒ Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examinateur: Abdelfettah EL KADIRI	**Date d'établissement du rapport** : 13/11/2020
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	ROYAUME DU MAROC OFFICE MAROCAIN de la PROPRIETE INDUSTRIELLE et COMMERCIALE CASABLANCA

Partie 1 : Considérations générales

Cadre 1 : base du présent rapport

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

☒ Demande telle qu'initialement déposée

☒ Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :

- Revendications
  1-19

☐ Observations à l'appui des revendications maintenues

☐ Observations des tiers suite à la publication de la demande

☐ Réponses du déposant aux observations des tiers

☐ Nouveaux documents constituant des antériorités :

- Suite à la recherche complémentaire *(Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)*
- Suite à la recherche additionnelle *(couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)*

☐ Observations à l'encontre de la décision de rejet

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-19 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-19 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-19 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : GB 2283022 A
D2 : WO 2004024826 A2
D3 : US 6428581 B1

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-19. Par conséquent, l'objet des revendications 1-19 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée est complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

2.1. L'objet des présentes revendications indépendantes 1 et 2 concerne un procédé d'élimination d'amines aromatiques d'une solution aqueuse de leucoindigo ou un procédé de fabrication d'une solution aqueuse de leucoindigo sans aniline ou sans aniline et sans N-méthylaniline, comprenant les étapes suivantes: A) ajouter de l'eau à la solution aqueuse de leucoindigo afin d'obtenir une solution de leucoindigo diluée; et (B) soumettre la solution aqueuse diluée de leucoindigo obtenue à l'étape (A) à une distillation telle que l'eau soit distillée dans un poids qui est au moins égal au poids de ladite solution aqueuse de leucoindigo utilisée à l'étape (A).

Le document D3 est considéré comme l'état de la technique le plus proche des revendications 1 et 2 du procédé et concerne un procédé de purification d'indigo dans lequel la solution de leucoindigo sous la forme d'un mélange de sels d'au moins deux hydroxydes de métaux alcalins subit une hydrogénation catalytique, après quoi la teneur en leucoindigo est ajustée au niveau requis en: (a) ajoutant plus d'indigo et éventuellement plus d'alcali et poursuivant l'hydrogénation; ou (b) l'évaporation de la solution.

Le procédé de purification à partir de D3 est le seul qui n'ajoute pas de solvant insoluble dans l'eau au procédé comme dans les documents de l'art antérieur D1 et D2.

La différence entre la méthode citée de l'art antérieur et les méthodes revendiquées est que: les présentes méthodes 1 et 2 revendiquées utilisent l'eau comme véhicule principal dans la solution aqueuse de leucoindigo, tandis que la méthode de D3 utilise plus d'indigo et éventuellement plus de solutions alcalines ou utilise solvants insolubles dans l'eau (en D1 et D2).

Une telle différence entre les méthodes conduit à des solutions aqueuses de leucoindigo avec une pureté améliorée: une très faible teneur en amines aromatiques (aniline et N-méthyl-aniline) car des impuretés sont présentes dans le produit final (voir les exemples).

Par conséquent, le problème technique objectif à résoudre à partir de D3 est considéré comme l'obtention de méthodes améliorées alternatives pour purifier des solutions de leucoindigo adaptées à la teinture textile.

Les méthodes des revendications 1 et 2 sont proposées comme solution et semblent résoudre le problème (voir les présents exemples).

Aucun document de l'état de la technique cité ne propose l'utilisation d'eau comme véhicule principal ou ne propose d'ajouter de l'eau au cours du procédé qui, en la distillant, purifiera la solution aqueuse de leucoindigo.

Voir également l'exemple comparatif de la description qui est similaire aux exemples 3 ou 5 de D3. De plus, la solution aqueuse obtenue par le procédé à partir de D3 a une quantité d'impuretés plus élevée dans la solution finale que les exemples de la présente demande.

Par conséquent, l'objet des présentes revendications 1 et 2 et des revendications de procédé dépendantes 3-14 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2.2. Le document D2, considéré comme l'état de la technique le plus proche de la revendication 15, divulgue dans l'exemple 2 : 1178 g d'une solution aqueuse de leucoindigo à 23% en poids, qui est extraite trois fois avec 750 ml de toluène, respectivement. La teneur en aniline de la solution de leucoindigo résultante est de 147 ppm. L'exemple 2 de D2 ressemble à l'exemple 1 de D1. Malgré la triple extraction au toluène dans l'exemple 2 de D2, la solution de leucoindigo obtenue dans ledit exemple contient encore des quantités d'aniline de 147 ppm.

La revendication 15 diffère des solutions aqueuses de leucoindigo purifiées définies dans l'art antérieur cite D1 par une teneur plus faible en amines aromatiques (40 ppm)

dans les gammes de concentrations de leucoindigo qui y sont définies.

Une faible teneur en amines aromatiques dans la solution de leucoindigo est souhaitable au vu des impacts dangereux possibles sur la salubrité des tissus ayant été soumis à un processus de teinture utilisant des solutions de leucoindigo contenant des amines aromatiques.

Le problème technique objectif à résoudre par la nouvelle revendication 15 peut être considéré comme la fourniture d'une solution de leucoindigo améliorée.

La solution proposée par la présente invention (revendication 15) est considérée comme inventive, étant donné qu'aucun des D1 a D3 ne divulgue ou suggère une solution de leucoindigo spécifiant une teneur en amines aromatiques inférieure à 40 ppm dans les plages de concentration du sel de leucoindigo qui y sont définies, dans lesquelles les amines aromatiques ont été déterminées conformément à la norme ISO 14362-1: 2017(E) telle que définie dans revendication 15 telle que modifiée.

Ainsi, l'objet des revendications 15-19 implique une activité inventive conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.