

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 535**

51 Int. Cl.:

C09B 49/00 (2006.01)

C09B 61/00 (2006.01)

D06P 1/30 (2006.01)

D06P 3/58 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2011 E 11004370 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 2527407**

54 Título: **Nueva gama de productos colorantes sostenibles para la tinción de textiles y papel**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2014

73 Titular/es:

**CLARIANT INTERNATIONAL LTD. (100.0%)
Rothausstrasse 61
4132 Muttenz 1, CH**

72 Inventor/es:

**DOMINGO FARRÉ, MANEL JOSE;
BLANQUERA LLERENA, JOAN MANEL y
GARCIA MARIN, YOLANDA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 522 535 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Nueva gama de productos colorantes sostenibles para la tinción de textiles y papel

5 Los colorantes de azufre son muy conocidos para la coloración de materiales celulósicos textiles o mezclas de fibras celulósicas con fibras sintéticas. La gama de colores cubre el negro, azul, oliva, y marrón, pero los tonos son apagados en comparación con otras clases de colorantes. Los primeros colorantes de azufre se produjeron en 1873 calentando materiales que contienen celulosa orgánica, tal como serrín de madera, humus, salvado, residuos de algodón, y papel de desecho con sulfuros alcalinos y polisulfuro (Pat. Brit. 1489; E. Croissant y L.M.F. Bretonniere, Bull.Soc. Ind. Mulhouse 44, 465 (1874).

10 De acuerdo con la Pat. Brit. 1489, dicho calentamiento se realizó sin ningún intermedio y sin preparación preliminar o conversión antes del contacto con los sulfuros. No obstante, se informó de que estos colorantes son oscuros e higroscópicos, tenían un mal color, eran tóxicos y tenían un mal olor (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Sulfur Dyes, pg.1-22, Wiley Online Library, publicado el 4 de diciembre de 2000).

15 Hoy en día es bien sabido que un grupo de colores, como algunos marrones, oliva, grises, naranjas y amarillos se pueden obtener mezclando azufre, sulfuros y/o polisulfuros con compuestos aromáticos orgánicos diferentes muy definidos y haciendo reaccionar estas mezclas a altas temperaturas. Estas materias primas proceden de diferentes derivados del benceno, siendo los más importantes: compuestos aminados de tales como m-fenilendiamina, m-toluendiamina, p-toluidina, anilina, p-fenilendiamina; compuestos amino-nitrados tales como p-nitroanilina, amino-nitrotolueno; compuestos fenólicos tales como beta-naftol, p-aminofenol, hidroquinona. Todos estos compuestos orgánicos que se usan hoy en día se obtienen de la química aromática del petróleo, y la mayoría de ellos se consideran toxicológicamente perjudiciales, y algunos de ellos también potencialmente mutágenos y carcinógenos.

20 Además, la química del petróleo contribuye significativamente al calentamiento global y por otra parte, las operaciones químicas necesarias para purificar estos intermedios, para que se puedan comercializar y usar en toda la industria de fabricación de colorantes, requiere cantidades de recursos energéticos y también genera subproductos adicionales.

25 Otro concepto ecológico de nuestros días es el cultivo de plantas colorantes reales. No obstante, esto requeriría aproximadamente 100 millones de toneladas de plantas colorantes para teñir todo el algodón y la lana mundiales. Se estima que la superficie necesaria para su cultivo es de 100 a 200 millones de hectáreas aproximadamente, lo que supone del 10 al 20 % del esfuerzo global en cereales. El efecto de dicho tipo de monocultivos sería desastroso para la naturaleza.

30 Las actividades de cultivo humanas en bosques y en la agricultura generan grandes cantidades de residuos vegetales. Estos residuos procedentes de cultivos forestales y agrícolas representan miles de toneladas de productos vegetales naturales denominados "biomasa" que en algunos casos se pueden usar como combustible energético, y en otros casos se descartan como residuos.

35 El objeto de la presente invención es desarrollar un sistema de fabricación que sea capaz de valorar y transformar parte de estos productos de "biomasa" en productos colorantes.

Estos productos colorantes deben tener afinidad hacia los tejidos y el papel, preferentemente fibras de celulosa, con unas buenas propiedades de resistencia general, por ejemplo, resistencia a la humedad, a la fricción y fotorresistencia.

40 No obstante, el mayor interés y la característica principal de esta invención procede del hecho de que dicha biomasa vegetal colabora así en la sostenibilidad del medio ambiente, evitando el uso de compuestos aromáticos tóxicos, y reduciendo la generación de CO₂ en comparación con los procedimientos actuales conocidos de la química aromática del petróleo.

De forma sorprendente se comprobó que este objeto se puede conseguir transformando biomasa vegetal pretratada, en particular biomasa de residuos, en una solución acuosa colorante de azufre.

45 Por esta razón, a partir de ahora denominaremos a estos colorantes como "EARTH-color-S".

– "EARTH" porque esta palabra describe el origen de la biomasa que se usa como materia prima de partida, y también debido a que los tonos de los colorantes obtenidos están en línea con los colores de la naturaleza.

– "Color" debido a que el producto final obtenido tiene propiedades colorantes.

– "S" debido a que el otro componente que se usa en la síntesis, con el fin de formar el producto colorante polimérico final, es básicamente azufre, un sulfuro y/o polisulfuros.

Dichos colorantes que proceden del uso de residuos vegetales naturales se pueden considerar "colorantes sostenibles".

5 Un objeto de la presente invención es un proceso para la fabricación de productos colorantes que comprende las etapas de

(i) suministro de biomasa vegetal; preferentemente biomasa de residuos,

(ii) pretratamiento de dicha biomasa vegetal con un medio alcalino acuoso y/o con un compuesto aminado o poliaminado, a temperaturas elevadas;

10 (iii) mezcla de la biomasa vegetal pretratada con un agente de sulfuración seleccionado del grupo constituido por azufre, sulfuro, polisulfuro y una de sus combinaciones;

(iv) calentamiento de dicha mezcla a una temperatura de 120 a 350 °C durante al menos 2 horas;

(v) disolución de la mezcla obtenida en la etapa (iv) en medio acuoso y opcionalmente la retirada de las partículas sólidas no disueltas.

15 (i) La biomasa se obtiene convenientemente de residuos de actividades forestales, por ejemplo, astillas de madera, sedimentos de madera, residuos de algodón, o de las actividades de cultivos agrícolas, como cáscaras de frutas secas, preferentemente de cáscaras de frutos secos, por ejemplo, cáscaras de avellana, cáscaras de nuez, cáscaras de anacardo, cáscaras de pistacho, cáscaras de piña y cáscaras de almendra, además de huesos de frutas, tales como huesos de dátiles, huesos de cereza, huesos de aceituna; además de pulpa de aceituna, orujillo de oliva, harina en pepitas, residuos de arroz, orujo de uva, pulpa de girasol, pasta de soja, bagazo de canola, mazorcas de maíz y café molido. Esta lista no excluye cualquier otro residuo de biomasa que se pueda obtener como resultado de las actividades agrícolas, que, por otra parte, dependerán de las diferentes actividades de los países y de las características del suelo. La biomasa preferida se obtiene a partir de cultivos alimentarios como se ha especificado anteriormente, en especial de sus residuos como cáscaras de frutos secos, por ejemplo, cáscaras de nuez, huesos de frutas y café molido. Dependiendo del tamaño de las piezas de biomasa puede ser ventajoso reducir su tamaño mediante una operación adecuada, por ejemplo, por rebanado, picado, granulación, corte o molienda, antes de su introducción en el proceso de la presente invención.

20

25

(ii) En una realización de la invención, el pretratamiento de la biomasa vegetal se realiza convenientemente en un medio acuoso alcalino que tiene un pH por encima de 9, por ejemplo, entre 10 y 14. Los agentes alcalinos preferidos pueden ser hidróxidos inorgánicos y sales básicas, tales como sosa cáustica, potasa cáustica, carbonato sódico y carbonato de potasio, o NH_4OH . Se prefiere un medio acuoso alcalino del 5 al 50 % en peso de concentración de hidróxido de sodio o de potasio en agua. Las cantidades en peso entre la biomasa y el medio acuoso alcalino pueden variar dentro de límites amplios, por ejemplo, de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:5 a 5:1. Las cantidades en peso entre la biomasa (en base al peso seco) y el agente alcalino (en base al peso seco) preferentemente son de 1:3 a 3:1, más preferentemente de 1:2 a 2:1. En otra realización de la invención, el pretratamiento de la biomasa vegetal se realiza con un compuesto aminado o poliaminado, preferentemente con un compuesto orgánico aminado que tiene al menos un grupo amino, tales como monoalquilaminas y monoalquilamino alcoholes. Ejemplos de compuestos orgánicos aminados útiles que tienen al menos un grupo NH_2 son: metilamina, etilamina, n- e i-propilamina, n-, i- y t-butilamina, amilaminas, alquilaminas $\text{C}_6\text{-C}_{18}$, monoetanolamina, monopropanolaminas, monobutanolaminas, hidroxialquilaminas $\text{C}_5\text{-C}_{18}$, etilendiamina, propilendiaminas, butilendiaminas, alquilendiaminas $\text{C}_5\text{-C}_{18}$; urea, guanidina y diciandiamida. Ejemplos de compuestos poliaminados son di(alquilen $\text{C}_1\text{-C}_4$)triaminas, por ejemplo, dietilentriamina, y tri(alquilen $\text{C}_1\text{-C}_4$)tetraminas, por ejemplo, triilentetramina.

30

35

40

Compuestos orgánicos particularmente útiles para la etapa de pretratamiento de la presente invención tienen al menos dos grupos amino, o al menos un grupo amino y al menos un grupo hidroxilo, de manera que pueden reaccionar con grupos aldehído o acetal de la biomasa vegetal en una reacción de condensación. Son compuestos ilustrativos monoetanolamina, monopropanolaminas, monobutanolaminas, hidroxialquilaminas $\text{C}_5\text{-C}_{18}$, etilendiamina, propilendiaminas, butilendiaminas, alquilendiaminas $\text{C}_5\text{-C}_{18}$; urea, dietilentriamina, triilentetraminas, guanidina y diciandiamida.

45

Las cantidades en peso entre la biomasa (en base al peso seco) y el compuesto aminado o poliaminado pueden variar dentro de límites amplios, por ejemplo, de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:5 a 5:1, más preferentemente de 1:3 a 3:1, lo más preferentemente de 1:2 a 2:1.

50

Los compuestos aminados o poliaminados se pueden añadir en sustancia o en solución acuosa. La solución acuosa

puede contener un agente alcalino como se ha especificado anteriormente.

La temperatura de dicho pretratamiento es independientemente de 40 a 200 °C, preferentemente de 110 a 170 °C.

La duración de dicho pretratamiento es convenientemente de 1 a 48 horas, preferentemente de 2 a 18 horas. Es posible evaporar el agua durante la etapa de pretratamiento. No obstante, se prefiere calentar a temperatura de reflujo o a presión para obtener una masa líquida o pastosa.

(iii) Para la sulfuración, la mezcla pretratada resultante de la etapa (ii), preferentemente sin aislamiento, se combina, preferentemente en mezcla o cualquier otro tipo de agitación, con azufre, sulfuro alcalino, polisulfuro alcalino o una de sus combinaciones, de aquí en lo sucesivo denominado agente de sulfuración.

El azufre puede ser cualquier modificación conocida de azufre elemental, se prefiere el azufre alfa rómbico. Los sulfuros preferidos son sulfuros metálicos, los más preferidos son los sulfuros de metales alcalinos, tales como sulfuro sódico, hidrogenosulfuro sódico, sulfuro de potasio e hidrogenosulfuro de potasio. Los polisulfuros preferidos son polisulfuros de metales alcalinos que aparecen por tratamiento de sulfuro alcalino con azufre elemental, por ejemplo, polisulfuro sódico y polisulfuro de potasio. Los sulfuros y polisulfuros se pueden introducir en forma sólida o como solución acuosa. La cantidad relativa en peso entre el agente de sulfuración y la biomasa vegetal pretratada (calculada en base al peso seco) puede variar de 1:10 a 10:1, preferentemente de 1:1 a 10:1, más preferentemente de 1:1 a 5:1, incluso más preferentemente de 1:1 a 3:1, lo más preferentemente de 1:1 a 2,5:1.

Naturalmente, también es posible usar menos agente de sulfuración de lo indicado anteriormente, no obstante, una parte de la biomasa permanecería sin reaccionar, haciendo así que el proceso sea menos económico.

(iv) La mezcla resultante de la etapa (iii) se calienta a temperaturas de 120 a 350 °C, preferentemente de 150 a 320 °C, más preferentemente de 160 a 300 °C, lo más preferentemente de 180 a 270 °C durante al menos 2 horas, preferentemente durante 6 a 48 horas, más preferentemente durante 10 a 30 horas.

Esta etapa de calentamiento se realiza en presencia de un compuesto aminado y/o el medio alcalino que procede de los agentes alcalinos de la etapa (ii) y de los sulfuros o polisulfuros alcalinos, si se usan. En caso de que el agua no se evapore y la reacción se realice en forma líquida hasta el final, se ha de usar un dispositivo de presión adecuado.

En una realización preferida, la reacción se lleva a cabo en reactores *bake-pot*, también denominados reactores de vía seca, en los que al comienzo la masa de reacción aún es líquida y se puede agitar, a continuación durante la etapa de calentamiento el agua se evapora y masa se solidifica y la agitación se detiene automáticamente. La reacción puede proseguir mientras se calientan las paredes del reactor. Durante la reacción, se libera H₂S y se puede recoger en un lavador alcalino. Esta formación de gas también ayuda a tener una buena transferencia de calor dentro de la masa sólida.

Durante esta etapa, se supone que el azufre interacciona con el material de biomasa pretratado, introduciendo grupos activos que proporcionarán una buena solubilidad en agua junto con afinidad por la celulosa, y naturalmente, el tono colorante final cromóforo. Uno de los hechos que demuestran que el azufre interacciona con la biomasa es la formación de H₂S, en donde el azufre libera dos átomos de hidrógeno de la molécula de biomasa orgánica y su sustitución con un átomo de azufre. Esto sucede en sulfuraciones en seco así como en sulfuraciones en mojado e independientemente del pH.

Básicamente, las condiciones de calentamiento y el tiempo proporcionan una buena "cocción" de la biomasa cuyo efecto está más relacionado con la fuerza del colorante final, la solubilidad y las propiedades colorantes. El tono de color está mucho más relacionado con el tipo de biomasa usada. Normalmente, condiciones de calentamiento más rigurosas dan lugar a un tono más intenso con una mayor fuerza. Temperaturas demasiado elevadas, no obstante, podrían "quemar" el producto, de manera que se debe experimentar para encontrar las temperaturas y el tiempo correctos para el mejor comportamiento en términos de rendimiento colorante final y tono deseado.

(v) Al final de la reacción de sulfuración, el producto obtenido se disuelve en agua o en medio acuoso alcalino. Si están presentes, las partículas sólidas se retiran, por ejemplo, por filtración, decantación o cualquier otra medida adecuada.

Si hubiese presente más agente alcalino que H₂S formado, el producto final es alcalino. Si el agua se evapora durante la sulfuración, el producto es un sólido.

Puesto que el pH alcalino favorece la solubilización del producto sólido sulfurado, se prefiere que la solución acuosa preparada a partir de él tenga un pH alcalino, preferentemente por encima de 8, más preferentemente por encima de 9, por ejemplo, entre 8 y 14, más preferentemente entre 9 y 13. Una vez que la solubilización ha concluido, se obtiene una solución líquida acuosa de la "biomasa" solubilizada que podríamos denominar "EARTH-color-S líquido".

Puesto que uno de los objetos de la presente invención es evitar la formación de subproductos tóxicos, especialmente el contenido de sulfuro libre en el producto final debe ser tan bajo como sea posible.

5 Este objeto se puede satisfacer en muchos casos simplemente ajustando la cantidad de agente de sulfuración con respecto a la cantidad de biomasa dentro de los límites especificados anteriormente. Con el fin de reducir la cantidad de sulfuro libre también puede ser ventajoso añadir un agente oxidante que sea capaz de reaccionar con el sulfuro en medio alcalino, tal como aire, oxígeno, peróxidos o cloritos, a la solución alcalina acuosa que contiene el producto sulfurizado solubilizado. Esta oxidación preferentemente se realiza a temperaturas de 20 a 70 °C.

Incluso hoy día se sabe poco acerca de la estructura química de los colorantes de azufre y por tanto solamente se pueden clasificar de acuerdo con su proceso de fabricación y la naturaleza de los materiales de partida.

10 Por tanto, otro objeto de la presente invención es una solución acuosa de un producto colorante preparado mediante el proceso descrito anteriormente.

15 A diferencia de los colorantes de azufre del estado de la técnica, la solución acuosa de producto colorante de la presente invención está desprovista de mal olor, y contiene sulfuro libre (iones de S^{2-} , iones de HS^- y H_2S) en una cantidad inferior al 3 % en peso, preferentemente del 0,1 % o inferior al 2,5 % en peso, en base al peso total de la solución acuosa obtenida en la etapa (v).

La solución acuosa del producto colorante de la presente invención tiene un pH alcalino, preferentemente por encima de 8, más preferentemente por encima de 9, por ejemplo, entre 8 y 14, más preferentemente entre 9 y 13.

20 Puesto que el producto colorante final normalmente es un producto de solubilización en agua del material sólido obtenido después de la etapa de sulfuración, la dilución más eficaz puede variar dependiendo del origen de la biomasa y de las condiciones de sulfuración, pero en general es ventajoso obtener la solución colorante más concentrada posible que se ha comprobado que es del 40 al 65 % próximamente, preferentemente del 40 al 55 %, en peso, en base al peso total de la solución del producto colorante. A veces se pueden preferir concentraciones más bajas, tales como del 10 al 40 %, en particular del 20 al 30 % en peso, en base al peso total de la solución del producto colorante, con el fin de garantizar la estabilidad para su cristalización.

25 Otra ventaja de la presente solución colorante es que el producto resultante de la etapa (iv) es muy soluble en agua o en solución acuosa alcalina y está casi exento de sólidos insolubles y está listo para su uso en procesos de tinción. Esto se debe a los pretratamientos particulares de la etapa (i) y (ii) que transforman prácticamente toda la biomasa en productos solubles al final de la sulfuración. Otra ventaja más de la presente solución colorante es que el olor de mercaptano habitual hasta la fecha prácticamente se elimina, lo cual también se cree que se debe a la etapa específica de pretratamiento antes de la sulfuración.

30 Tener una solución líquida lista para su uso es mucho más interesante que una masa sólida suministrada por los métodos del estado de la técnica puesto que los sistemas de aplicación actuales usan soluciones acuosas colorantes, en particular en aplicaciones continuas tales como Denim para vaqueros, Pad-Steam, Pad-Ox o Pad-apresto-Ox. Otra ventaja de tener un bajo contenido en sulfuro en estas soluciones es que el propio producto puede tener la aprobación GOTS y ser considerado no tóxico.

La solución acuosa colorante de la presente invención se puede usar para la tinción de material de celulosa, tal como algodón, papel, derivados de viscosa y celulosa, tales como Tencel® o Lyocel®, lino o bambú, convenientemente mediante el uso de los sistemas de tinción de "colorante de azufre" conocidos actualmente tales como la tinción por agotamiento, Pad-Steam, Pad-Ox, Denim, Pad-apresto o Pad-apresto-Ox.

40 La tinción de celulosa normalmente se realiza en condiciones reductoras alcalinas. Las condiciones de tinción exactas dependen de los sistemas de tinción anteriormente mencionados y son conocidas por los expertos en la materia. Las condiciones de reducción preferentemente se pueden conseguir usando azúcares, tales como glucosa, dextrosa o fructosa, como agentes reductores, aunque técnicamente también se podrían usar otros agentes reductores tales como hidrosulfito, sulfuros, polisulfuros, dióxido de tiourea, borohidruro sódico o hidroxiacetona.

45 Una vez finalizada la etapa de tinción reductora, el proceso de aplicación va seguido de una etapa de fijación oxidativa usando oxidantes tales como peróxidos, percarbonatos, persulfatos o bromatos, y opcionalmente también agentes de fijación catiónicos.

Las diferentes etapas de una tinción continua con un colorante de azufre normalmente comprenden:

1. Tinción

50 El producto colorante se mezcla con adyuvantes como agentes humectantes, agentes secuestradores y agentes

reductores, y con álcali si fuera necesario. La tinción se realiza pasando y empapando el tejido en la solución colorante, esta solución colorante puede tener una temperatura de 70 a 80 °C en el caso de aplicación de tampón o Denim. En el caso de la aplicación Pad-Steam, la aplicación del tampón se realiza a temperatura ambiente y después de que la temperatura se haya incrementado hasta 100 °C por vapor durante un minuto, con lo que el colorante se difunde dentro de la fibra y reacciona con ella.

2. Lavado

Antes, después de la aplicación de tampón o de la aplicación de tampón y la vaporización, se realizaba una etapa de lavado con el fin de eliminar el producto colorante no fijado y dejar únicamente el colorante reaccionado y fijado sobre la fibra. No obstante, mejoras recientes en la tecnología de aplicación para ahorrar agua han desarrollado sistemas como Pad-Ox, Pad-Steam-Ox, Denim Ox en los que se elimina la etapa de lavado y el tejido después de la primera aplicación de tampón se empapa directamente y se hace reaccionar en el baño de fijación.

3. Fijación

a) Con lavado previo:

Normalmente en este caso es suficiente con usar un oxidante tal como bromato alcalino/ácido acético, persulfato/carbonato alcalino o peróxido de hidrógeno/ácido acético, con el fin de oxidar los grupos tiol libres del colorante a los puentes de azufre que transforma el colorante previamente soluble (en medio alcalino y reductor) en un pigmento insoluble (en medio ácido y oxidante).

b) Sin lavado previo:

Con el fin de garantizar que el colorante no fijado que no se ha eliminado en la etapa de lavado no se libera en el baño de fijación, además del ácido y el oxidante se usa un agente catiónico que bloquea e insolubiliza el colorante dentro del material de fibra.

4. Fijación especial (Pad-apresto-Ox)

Este es un caso especial usado básicamente en la aplicación de Denim en el que después de la tinción, no se produce el lavado, y la fijación se realiza junto con el apresto usando el ácido, el oxidante y preferentemente una composición de un agente de apresto catiónico.

Otro objeto más de la presente invención es un material de celulosa o un material que contiene celulosa teñido con una solución acuosa colorante como se ha descrito anteriormente. La celulosa o los materiales que contienen celulosa son, por ejemplo, fibras, hilos, tejidos entretejidos, prendas de punto, prendas de vestir, en particular para ropa y artículos de Denim, además de papel y artículos de cartón.

En una realización preferida, el material de celulosa teñido es un material textil de algodón, especialmente pantalones vaqueros de Denim, teñidos en tonos marrones u oliva con una solución acuosa colorante de azufre preparada de acuerdo con el proceso de la presente invención, en la que la biomasa vegetal procede de las cáscaras de frutas secas, en particular cáscaras de frutos secos, por ejemplo, avellanas, nueces, almendras o huesos de frutas, por ejemplo, huesos de aceituna o de café molido.

En una realización preferida, esta biomasa vegetal se trata previamente de acuerdo con la etapa (ii) con un medio alcalino acuoso.

En otra realización preferida, esta biomasa vegetal se trata previamente de acuerdo con la etapa (ii) con un compuesto aminado o poliaminado, especialmente con un compuesto aminado o poliaminado que tiene al menos dos grupos amino, o al menos un grupo amino y al menos un grupo hidroxilo, como se ha especificado anteriormente.

En estas realizaciones, los métodos de tinción preferidos se seleccionan del grupo constituido por tinción por agotamiento, Pad-Steam, Pad-Ox, Denim, apresto Pad y Pad-apresto-Ox, en particular Denim.

En los siguientes ejemplos, los porcentajes significan porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1a

En un recipiente de acero inoxidable se cargaron y se mezclaron los siguientes materiales:

ES 2 522 535 T3

120 g de una solución acuosa concentrada al 50 % en peso de hidróxido sódico, 60 g de cáscaras de avellana molidas, 50 g de agua.

La mezcla se calentó a su punto de ebullición a reflujo durante 2 horas.

5 Después de este tiempo, la masa se enfrió a 80 °C y se añadieron los siguientes ingredientes: 90 g de azufre; 30 g de sulfuro sódico hidratado (60 % aproximadamente de Na₂S). La mezcla se calentó a una temperatura de 170 °C y el agua se evaporó. A continuación la masa se calentó lentamente hasta 260 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 18 horas.

Durante la reacción se formó H₂S que se capturó en un lavador alcalino.

10 Una vez hubo concluido la reacción, se obtuvieron 143 g de sólido de color negro con una apariencia similar a roca volcánica.

La masa de reacción se disolvió con 250 g de agua y se calentó a ebullición durante 1 hora. La masa líquida obtenida del colorante se filtró a través de una prensa de filtro con el fin de retirar cualquier residuo insoluble que fuese inferior a 1 g.

15 Se obtuvieron aproximadamente 390 g de una solución acuosa de color marrón-oliva con un pH por encima de 12 y un contenido de sulfuro por debajo del 2 % de manera que se puede prescindir de la etapa de oxidación para reducir adicionalmente el sulfuro.

Ejemplo 1b

20 200 g de la solución acuosa como la obtenida en el Ejemplo 1a se mezclaron con 20 g de dextrosa, 20 g de una solución acuosa concentrada al 50 % en peso de hidróxido sódico y 2 g de una solución (entre el 5 y el 15 % de material activo) de un agente humectante (derivado de éster fosfórico) y se diluyó con agua para dar 1 l de un baño de tinción. Se empapó un trozo de algodón y se aplicó el tampón en el baño de tinción y se trató con vapor durante 1 minuto de 100 a 102 °C. Después de eso, el tejido teñido se lavó y se oxidó con 5 g/l de peróxido de hidrógeno y 5 g/l de ácido acético. Se obtuvo una tinción marrón con una buena resistencia a lavado así como resistencia a la fricción y fotorresistencia.

25 Ejemplo 2a

En un recipiente de acero inoxidable se cargaron y se mezclaron los siguientes materiales:

80 g de una solución acuosa concentrada al 50 % en peso de hidróxido sódico, 50 g de agua, 55 g de huesos de aceituna molida.

La mezcla se llevó a ebullición a presión a 130 °C durante 4 horas.

30 A continuación, se añadieron 80 g de azufre y 50 g de sulfuro sódico hidratado (60 % en peso aproximadamente de Na₂S). La mezcla se calentó lentamente a 265 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 24 horas. Una vez hubo concluido la reacción, la masa de reacción se disolvió con 300 g de agua y se calentó a ebullición durante 2 horas. Se obtuvieron 450 g de un líquido de color oliva de un pH entre 13 y 14.

35 El líquido de color oliva se filtró a través de una prensa de filtro para retirar las partículas insolubles (0,5 g aproximadamente). A continuación, el líquido filtrado se introdujo en un recipiente cerrado y se pasó una corriente de O₂ a través de la solución a 60 °C que reacciona con el sulfuro libre hasta que la cantidad de sulfuro libre es inferior al 1,5 %.

Ejemplo 2b

40 Se añadieron 150 g de la preparación del producto colorante líquido del Ejemplo 2a a 600 g de agua en los que se disolvieron 20 g de dextrosa y 30 g de sosa cáustica 48 Bé, la preparación se ajustó con agua a 1000 g y se añadieron 5 g de agente humectante (éster de ácido fosfórico). La solución se calentó a 80 °C y se empapó una hebra de algodón mercerizado durante 10 segundos. El tejido teñido se lavó y a continuación se sumergió en una solución a 50 °C que contiene 30 g/l de un compuesto catiónico (cloruro de benzalconio). El producto colorante aniónico se fijó mediante el compuesto catiónico dando una tinción más intensa con un tono parduzco más verde y
45 unas buenas resistencia al lavado, fotorresistencia y resistencia a la fricción.

Ejemplo 3a

En un recipiente de acero inoxidable se cargaron y se mezclaron los siguientes ingredientes:

120 g de una solución acuosa concentrada al 50 % en peso de hidróxido sódico, 30 g de agua, 55 g de cáscaras de almendra molidas.

5 La mezcla se calentó en un reactor cerrado a 170 °C, incrementando la presión interna hasta 25 Pa, durante 24 horas. Una vez esta etapa hubo concluido, se añadieron los siguientes compuestos químicos: 95 g de azufre, 40 g de sulfuro sódico hidratado (60 % en peso aproximadamente de Na₂S).

La temperatura de la mezcla se incrementó hasta 250 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 15 horas mientras el agua se evapora.

10 A continuación, la masa sólida reaccionada se mezcla con 250 g de agua y 15 g de sosa cáustica y se calienta a ebullición durante 1 hora, hasta que se obtienen 420 g de un líquido coloreado con un pH por encima de 12.

La masa líquida se filtró a través de una prensa de filtro para retirar las partículas insolubles (1 g aproximadamente). A continuación, el líquido filtrado se introdujo en un recipiente cerrado y se pasó una corriente de aire a través de la solución a 60 °C que reacciona con el sulfuro libre hasta que la cantidad de sulfuro libre es inferior al 1,5 %.

15 Después de eso, se añadieron 15 g de dextrosa y 15 g de sosa cáustica al 50 % a la solución que se calentó a 75 °C durante 15 minutos para garantizar un buen nivel de reducción de la composición colorante.

Ejemplo 3b

100 g de la solución acuosa como se ha obtenido en el Ejemplo 3a se diluyeron con 500 g de agua y se mezclaron con 10 g de glucosa, 10 g de carbonato sódico y 5 g de agente humectante. La mezcla se diluyó con agua hasta 1000 g y se calentó a 70 °C.

20 Se empapó un trozo de tejido de algodón durante 15 segundos en la solución preparada anteriormente y, después de 1 minuto de oxidación al aire, se lavó y a continuación se empapó en una solución de bromato sódico y ácido acético (2,3 g/l de bromato sódico y 10 g/l de ácido acético al 80 %) y se lavó. Se obtuvo una tinción marrón oscura intensa (más verde que la obtenida en el Ejemplo 1b) con una buena resistencia.

Ejemplo 4a

25 En un recipiente de acero inoxidable se cargaron y se mezclaron los siguientes materiales:

120 g del 90 % de cáscara de almendra + 10 % de cáscara de avellana molidas; 80 g de monoetanolamina y 150 g de agua.

La mezcla se calentó hasta 150 °C durante 15 horas en un reactor cerrado mientras la presión interna se incrementa hasta 25 Pa. Se obtuvo una suspensión marrón rojiza oscura que a continuación se mezcló con:

30 55 g de sulfuro sódico hidratado (60 % en peso aproximadamente de Na₂S), 120 g de azufre y 1 g de un agente antiespumante.

La mezcla se calentó lentamente (en 4 a 5 horas) hasta 260 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 16 horas mientras se dejaba que el agua se evaporase. Se observó la liberación de H₂S durante la reacción.

35 Después del periodo de reacción, el sólido obtenido se disolvió en 250 g de agua y 15 g de sosa cáustica y a continuación se llevó a ebullición durante 30 minutos. Después de la filtración, se obtuvieron 420 g de una solución verdosa oscura que no fue necesario oxidar puesto que la cantidad de sulfuro libre es inferior al 2,5 %.

Ejemplo 4b

En una máquina de tinción de prendas por agotamiento se introdujeron los siguientes materiales:

40 Se combinaron 50 l de agua, 1 kg de la solución del producto colorante que se puede obtener en el Ejemplo 4a, 1 kg de dextrosa, 1 kg de sosa cáustica y 0,5 kg de un agente humectante (derivado de éster del ácido fosfórico) y se introdujeron en la máquina de tinción que contiene 5 kg de prendas (pantalones y camisetas de algodón). La temperatura se incrementó hasta 70 °C y después de 20 minutos, se añadió 1 kg de cloruro sódico. La tinción prosiguió durante 30 minutos más.

A continuación el líquido de tinción se descartó y las prendas se lavaron dos veces con agua desionizada a 50 °C. El agua de lavado final es prácticamente transparente y sin coloración remanente.

5 Se preparó un baño de oxidación con 50 l de agua, 500 g de ácido acético y 500 g de peróxido de hidrógeno (30 %). Las prendas se empaparon en esta solución durante 20 minutos a 40 °C, y a continuación la solución se descartó y las prendas se aclararon.

Las prendas se tiñeron con un color marrón oscuro intenso y resistente que se pudo someter a un post-tratamiento de forma diferente, tal como lavado enzimático o con peróxido.

Ejemplo 5a

10 En un reactor autoclave se mezclaron 60 g de huesos de aceituna, 75 g de urea y 150 g de agua. La mezcla se calentó hasta 160 °C y a una presión de 30 a 35 Pa. La temperatura se mantuvo durante 12 horas. A continuación se añadieron 70 g de sulfuro sódico hidratado (60 % en peso aproximadamente de Na₂S), y 140 g de azufre a la masa de reacción y la mezcla se calentó lentamente de 150 a 255 °C y se mantuvo esta temperatura durante un período de 12 horas. Durante la reacción se liberó H₂S. A continuación, la masa reaccionada se enfrió obteniendo 130 g de un sólido oscuro que se disolvió de 104 a 106 °C con 300 g de agua y 60 g de solución de hidróxido sódico (50 % en peso).

El sólido se disolvió muy bien en el medio acuoso y no se observaron residuos sin disolver ni olor a mercaptanos.

Se pasó una corriente de O₂ hasta que la cantidad de sulfuro libre está por debajo del 2,5 %.

Por último, se obtuvieron 490 g de una solución marrón oscura verdosa.

Ejemplo 5b

20 Se realizó el proceso de tinción por agotamiento como se ha descrito en el Ejemplo 4b, pero usando el producto obtenido en el Ejemplo 5a. Comparando ambos resultados de tinción, el tono obtenido con el producto del Ejemplo 5a es un marrón que es más verdoso y azulado que el tono obtenido con el producto del Ejemplo 4a.

Ejemplo 6a

25 60 g de café molido se mezclaron con 120 g de sosa cáustica acuosa al 50 % y 100 g de agua y se calentó a 105 °C durante 2 horas. A continuación se añadieron 125 g de azufre y la mezcla se calentó lentamente hasta 250 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 14 horas.

Una vez que la masa se hubo enfriado, el sólido obtenido se disolvió con 1000 ml de agua y 50 g de sosa cáustica líquida al 50 % y se calentó a 100 °C durante una hora. Se obtuvieron 1250 g de una solución colorante verdosa oscura.

Ejemplo 6b

250 g de la solución colorante obtenida en el Ejemplo 6a se mezclaron con 20 g de dextrosa, 25 g de sosa cáustica acuosa al 50 % y 2 g de un agente humectante y se diluyeron con agua para dar 1 l de un baño de tinción. Este baño se calentó a 75 °C y se empapó un tejido de algodón en el baño de tinción durante 10 segundos.

35 Después de aclarar, el tejido se oxidó en una solución que contiene 5 g/l de bromato sódico y 10 g/l de ácido acético revelando un color marrón considerablemente más naranja (rojizo Da y amarillento Db) que los marrones obtenidos usando las cáscaras de frutos secos de los Ejemplos 1a, 3a, y 4a.

Ejemplo 7a

40 120 g de una mezcla de cáscaras de almendra y avellana molidas se mezclaron con 150 g de agua y 80 g de dietilentriamina, y se añadió 1 g de un agente antiespumante a base de silicio. La mezcla se hizo reaccionar en un reactor cerrado a 165 °C y a una presión interna de 27 a 30 Pa. Las condiciones de reacción se mantuvieron durante 6 horas. Una vez que el pretratamiento hubo concluido, la masa de reacción se enfrió a 80 °C y se liberó la presión. Se añadieron 210 g de azufre y 140 g de sulfuro sódico hidratado (60 % en peso aproximadamente de Na₂S) y la mezcla se hizo reaccionar incrementando la temperatura de 140 °C a 260 °C en 8 horas y manteniéndola a esta temperatura durante 15 horas más. Se observó la liberación de H₂S y amoníaco durante la reacción.

45 Una vez que la reacción se hubo detenido, se añadieron 400 g de agua al sólido obtenido y se llevó a ebullición

durante 1 hora. A continuación el líquido parduzco oscuro obtenido se ajustó con agua hasta 800 g. No fue necesario oxidar la solución puesto que la cantidad de sulfuro libre es inferior al 2 %.

Ejemplo 7b

5 La solución de producto colorante obtenida en el ejemplo previo se usó en un proceso de tinción como se ha descrito en el Ejemplo 1b y, en comparación con el Ejemplo 1b, el tejido teñido obtenido muestra un marrón más concentrado e intenso con un tono rojizo y amarillento.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de fabricación de productos colorantes que comprende las etapas de
- (i) suministrar biomasa vegetal;
 - (ii) pretratar dicha biomasa vegetal con un medio alcalino acuoso y/o con un compuesto aminado o poliaminado, a 5 temperaturas elevadas;
 - (iii) mezclar la biomasa vegetal pretratada con un agente de sulfuración seleccionado del grupo constituido por azufre, sulfuro, polisulfuro y una de sus combinaciones;
 - (iv) calentar dicha mezcla a una temperatura de 120 a 350 °C durante al menos 2 horas;
 - (v) disolver la mezcla obtenida en la etapa (iv) en medio acuoso y opcionalmente retirar las partículas sólidas no 10 disueltas.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la biomasa vegetal se selecciona del grupo constituido por cáscaras de frutos secos, huesos de frutos y café molido.
3. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que en la etapa (ii) el pretratamiento de la biomasa vegetal se realiza en un medio acuoso alcalino que tiene un pH por encima de 9.
- 15 4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa (ii) la cantidad en peso entre la biomasa y el medio acuoso alcalino es de 1:10 a 10:1.
5. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa (ii) los compuestos aminados o poliaminados se seleccionan del grupo constituido por monoalquilaminas, monoalquilamino alcoholes, etilendiamina, propilendiaminas, butilendiaminas, alquilendiaminas C₅-C₁₈, urea, guanidina, dicianidamida, di(alquilen C₁-C₄)triaminas y tri(alquilen C₁-C₄)tetraminas.
- 20 6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la temperatura del pretratamiento es de 40 a 200 °C.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la duración del pretratamiento es de 1 a 48 horas.
- 25 8. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la cantidad relativa en peso entre el agente de sulfuración y la biomasa vegetal pretratada, calculada en base al peso seco, es de 1:10 a 10:1.
9. Una solución acuosa de un producto colorante preparado mediante el proceso reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 30 10. La solución de acuerdo con la reivindicación 9 que contiene sulfuro libre en una cantidad inferior al 3 % en peso, en base al peso total de la solución acuosa.
11. Uso de una solución acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10 para la tinción de un material celulósico o un material que contiene celulosa.
12. Un material celulósico o un material que contiene celulosa teñido con una solución colorante acuosa de acuerdo con las reivindicaciones 9 o 10.
- 35 13. El material celulósico o material que contiene celulosa de acuerdo con la reivindicación 12, que es un material textil de algodón.
14. El material celulósico de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el material textil de algodón es tela vaquera de Denim, teñida en tonos marrones u oliva y en el que la biomasa vegetal procede de cáscaras de frutos secos, huesos de frutos o de café molido.