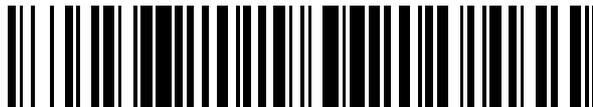


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 932**

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: **09.07.2011 E 11005637 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2546310**

54 Título: **Nueva gama viable de colorantes de azufre para teñir materiales textiles y papel**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.11.2014**

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 2 522 932 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 viable de colorantes de azufre para teñir materiales textiles y papel

5 Los colorantes de azufre se conocen comúnmente para teñir materiales textiles celulósicos o combinaciones de fibras celulósicas con fibras sintéticas. La gama de colores cubre el negro, el azul, el verde oliva y el pardo, pero los matices son apagados en comparación con otras clases de colorantes. Los primeros colorantes de azufre se produjeron en 1873 calentando material orgánico que contenía celulosa, tal como serrín, humus, salvado, residuo de algodón y papel residual, con sulfuros alcalinos y polisulfuro (Pat. Brit. 1489; E. Croissant y L.M.F. Bretonniere, Bull. Soc. Ind. Mulhouse 44, 465 (1874).

10 Según la Pat. Brit. 1489, dicho calentamiento se realizó sin ningún intermedio y sin la preparación o conversión preliminar antes del contacto con los sulfuros. Sin embargo, se presenta que estos colorantes son oscuros e higroscópicos, tenían mal color, eran tóxicos y tenían mal olor (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Sulfur Dyes, pg.1-22, Wiley Online Library, publicada el 4 de diciembre de 2.000).

15 Hoy día, se sabe que un grupo de colores, como algunos pardos, verdes oliva, grises, naranjas y amarillos, se pueden obtener mezclando azufre, sulfuros y/o polisulfuros con diferentes compuestos aromáticos bien definidos y haciendo reaccionar estas mezclas a altas temperaturas. Estos materiales de partida procedente de diferentes derivados de benceno, siendo los más importantes: aminocompuestos tales como m-fenilendiamina, m-toluendiamina, p-toluidina, anilina, p-fenilendiamina; aminonitrocompuestos tales como p-nitroanilina, aminonitrotolueno; compuestos fenólicos tales como  $\beta$ -naftol, p-aminofenol, hidroquinona.

20 Todos estos compuestos orgánicos que se usan actualmente se derivan de la química aromática del petróleo, y la mayoría de ellos se consideran toxicológicamente peligrosos, algunos de ellos también potencialmente mutagénicos y carcinogénicos.

25 Adicionalmente, la química del petróleo contribuye significativamente al calentamiento mundial y, por otra parte, las operaciones químicas necesarias para purificar estos productos intermedios, a fin de que se comercialicen y se usen en toda la industria de fabricación de colorantes, requieren muchos recursos energéticos y también generan subproductos adicionales.

30 Otro concepto ecológico actual es el cultivo de plantas colorantes reales. Sin embargo, esto requeriría aproximadamente 100 millones de toneladas de plantas colorantes para teñir el algodón y la lana mundiales totales. Se estima que la superficie necesaria para cultivar es aproximadamente de 100 a 200 millones de hectáreas, lo que supone del 10 al 20% de la dedicación global en cereales. El efecto de este tipo de monocultivos sería desastroso para la naturaleza.

Las actividades de cultivo humanas en los bosques y en la agricultura generan grandes cantidades de residuos vegetales. Estos residuos procedentes de la silvicultura y de cultivos agrícolas representan miles de toneladas de productos vegetales naturales llamados "biomasa" que en algunos casos pueden usarse como combustible energético, y en otros casos eliminarse como residuos.

35 El objetivo de la presente invención es desarrollar un sistema de fabricación que sea capaz de dar utilidad a y transformar una parte de estos productos de "biomasa" en tintes.

Estos tintes deben tener afinidad para materiales textiles y papel, preferiblemente fibras de celulosa, con buenas propiedades de solidez general, p. ej. solidez a la humedad, el frotamiento y la luz.

40 Sin embargo, el mayor interés y la principal característica de esta invención procede del hecho de que dicha biomasa vegetal colabora de ese modo en la sostenibilidad del medio ambiente, evitando el uso de compuestos tóxicos aromáticos, y reduciendo la generación de CO<sub>2</sub> en comparación con procedimientos conocidos actuales de la química aromática del petróleo.

Sorprendentemente, se encontró que este objetivo se puede conseguir transformando biomasa vegetal pretratada, especialmente biomasa residual, en una solución acuosa de colorante de azufre.

45 Por esta razón, a partir de ahora se mencionarán estos colorantes como "TIERRA - color - S".

- "TIERRA" debido a que 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 obtenido final tiene propiedades colorantes.

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

Tales colorantes procedentes del uso de residuos vegetales naturales se pueden considerar "colorantes sostenibles".

5 Un aspecto de la presente invención es un procedimiento para fabricar tintes que comprende las etapas de

(i) proporcionar biomasa vegetal, preferiblemente biomasa residual, más preferiblemente biomasa procedente de residuos agrícolas industriales;

(ii) pretratar dicha biomasa vegetal con un medio ácido acuoso;

10 (iii) neutralizar la biomasa vegetal pretratada y/o aislar la biomasa vegetal pretratada en la forma de una torta de prensa;

(iv) mezclar la biomasa vegetal pretratada obtenida en (iii) con un agente de sulfurización seleccionado del grupo que consiste en azufre, sulfuro, polisulfuro y una combinación de los mismos;

(v) calentar dicha mezcla hasta una temperatura de entre 120 y 350°C a lo largo de al menos 2 horas;

15 (vi) disolver la mezcla obtenida en la etapa (v) en un medio acuoso y opcionalmente retirar partículas sólidas no disueltas.

(i) La biomasa se obtiene convenientemente a partir de residuos de actividades de silvicultura, p. ej. troceados de madera, pellas de madera, residuos de algodón, o de actividades de cultivo agrícola, tales como cáscaras de frutos secos, preferiblemente cáscaras de cascajo, p. ej. cáscaras de avellana, cáscaras de nuez, cáscaras de anacardo, cáscaras de pistacho, cáscaras de piñón y cáscaras de almendra, también huesos de fruta, tales como huesos de dátil, huesos de cereza, huesos de aceituna; también pulpa de aceituna, orujo de aceituna, harina de huesos, residuos de arroz, hollejo de uva, pulpa de girasol, pulpa de soja, bagazo de colza, mazorca de maíz y café molido. Esta lista no excluye ningún otro residuo de biomasa que se pueda obtener como resultado de actividades agrícolas, que, por otra parte, dependerán de las actividades y las características del suelo de los diferentes países.

25 Una biomasa preferida se obtiene de cultivos alimentarios como los especificados anteriormente, especialmente de sus restos como cáscaras de frutos secos, p. ej. cascajos, huesos de frutas y café molido. Dependiendo del tamaño de los trozos de biomasa, puede ser ventajoso reducir su tamaño mediante una operación adecuada, p. ej. mediante rebanado, picadura, formación de pellas, corte o molienda, antes de introducir en el procedimiento de la presente invención.

30 (ii) El pretratamiento de la biomasa vegetal se lleva a cabo convenientemente en un medio acuoso ácido que tiene un pH de menos de 5, p. ej. entre 0 y 4. Los ácidos preferidos pueden ser ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido nítrico o ácido sulfúrico; ácidos orgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico o ácido cítrico; y ácidos de Lewis tales como ácido bórico, sulfato de aluminio, cloruro de aluminio o sulfato de hierro. Se prefiere el ácido sulfúrico.

35 Se prefiere un medio acuoso ácido de 2 a 98%, más preferiblemente de 10 a 85%, especialmente entre 20 y 70%, en peso de concentración del ácido en agua.

Las cantidades en peso entre la biomasa y el medio acuoso ácido pueden variar dentro de amplios límites, p. ej. de 1:10 a 10:1, preferiblemente entre 1:5 y 5:1, más preferiblemente entre 1:3 y 1:1.

40 La temperatura de dicho pretratamiento está convenientemente entre 20°C y el punto de ebullición a 1 atm, preferiblemente entre 40 y 95°C, más preferiblemente entre 70 y 85°C. La duración de dicho pretratamiento está convenientemente entre 30 minutos y 6 horas, preferiblemente entre 2 y 4 horas.

45 (iii) Después de que se haya completado el tiempo de reacción, la biomasa pretratada obtenida se puede neutralizar directamente con un compuesto alcalino inorgánico u orgánico y/o preferiblemente la biomasa pretratada se separa mediante cualquier tipo de filtración, la torta de prensa húmeda obtenida se lava y se amasa en agua, opcionalmente se neutraliza con un compuesto alcalino inorgánico u orgánico y a continuación se sulfuriza según la etapa (iv). Los compuestos alcalinos para la neutralización pueden ser un hidróxido metálico o una sal básica, tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico, carbonato sódico, carbonato potásico, o un aminocompuesto básico, tal como amoníaco, alquil(inferior)-aminas, p. ej. metilamina, etilamina, y alcanol(inferior)-aminas, p. ej. monoetanolamina.

(iv) Para la sulfurización, la biomasa pretratada resultante procedente de la etapa (iii) se combina, preferiblemente bajo remoción o cualquier otro tipo de agitación, con azufre, sulfuro alcalino, polisulfuro alcalino o una combinación de los mismos, en lo sucesivo denominados en la presente memoria agente de sulfurización. El azufre puede ser cualquier modificación de azufre elemental conocida, se prefiere el azufre  $\alpha$  rómbico.

5 Sulfuros preferidos son los sulfuros metálicos, lo más preferiblemente sulfuros de metales alcalinos, tales como sulfuro sódico, hidrogenosulfuro sódico, sulfuro potásico e hidrogenosulfuro potásico.

Polisulfuros preferidos son los polisulfuros de metales alcalinos que se producen mediante el tratamiento de un sulfuro alcalino con azufre elemental, p. ej. polisulfuro sódico y polisulfuro potásico.

10 Los sulfuros y polisulfuros se pueden introducir en forma sólida o como una solución acuosa. La cantidad en peso relativa entre el agente de sulfurización y la biomasa vegetal pretratada (calculada sobre el peso seco) puede variar entre 1:10 y 10:1, preferiblemente entre 1:1 y 10:1, más preferiblemente entre 1:1 y 5:1, aún más preferiblemente entre 1:1 y 3:1, lo más preferiblemente entre 1:1 y 2,5:1.

Por supuesto, también es posible usar menos agente de sulfurización que el indicado anteriormente, sin embargo, una parte de la biomasa quedaría sin reaccionar, haciendo así al procedimiento menos económico.

15 (v) La mezcla resultante de la etapa (iv) se calienta hasta temperaturas entre 120 y 350°C, preferiblemente entre 150 y 320°C, más preferiblemente entre 160 y 300°C, lo más preferiblemente entre 180 y 270°C, a lo largo de al menos 2 horas, preferiblemente a lo largo de de 6 a 48 horas, más preferiblemente a lo largo de de 10 a 30 horas.

20 En una realización preferida, la reacción se realiza en reactores horneados, también llamados reactores por vía seca, en los que al principio la masa de reacción todavía está líquida y se puede remover, a continuación, durante la etapa de calentamiento, el agua se evapora y la masa se convierte en un sólido y la remoción se detiene automáticamente. La reacción puede continuar mientras se calientan las paredes del reactor. Durante la reacción se libera  $H_2S$  y se puede recoger en un lavador alcalino. Esta formación de gas también ayuda a tener buena transferencia de calor dentro de la masa sólida.

25 Durante esta etapa, se supone que el azufre interactúa con el material de la biomasa pretratada, introduciendo grupos activos que proporcionarán buena solubilidad en agua junto con afinidad a la celulosa y, por supuesto, el tono de colorante final cromóforo. Uno de los hechos que demuestra que el azufre interactúa con la biomasa es la formación de  $H_2S$  en la que el azufre libera dos átomos de hidrógeno de la molécula de biomasa orgánica y los reemplaza por un átomo de azufre. Esto ocurre en sulfurizaciones en seco así como en sulfurizaciones en húmedo e independientemente del pH.

30 Básicamente, las condiciones y el tiempo de calentamiento proporcionan una buena "coccción" de la biomasa cuyo efecto está más relacionado con la intensidad del colorante final, la solubilidad y las propiedades de tinción. El tono de color está mucho más relacionado con el tipo de biomasa usado. Normalmente, las condiciones de calentamiento más rigurosas conducen a un tono más oscuro con mayor intensidad. Sin embargo, las temperaturas demasiado altas podrían "quemar" el producto, de modo que es experimental encontrar las temperaturas y el tiempo correctos para el mejor comportamiento en cuanto al rendimiento y el tono deseado del colorante final.

35 (vi) Al final de la reacción de sulfurización, el producto obtenido se disuelve en agua o en un medio acuoso alcalino, opcionalmente bajo calentamiento. Si están presentes, las partículas sólidas se retiran, p. ej. mediante filtración, decantación o cualquier otra medida adecuada. Si está presente más agente alcalino que el  $H_2S$  formado, el producto final es alcalino. Si el agua se evapora durante la sulfurización, el producto es un sólido. Como el pH alcalino favorece la solubilización del producto sólido sulfurizado, se prefiere que la solución acuosa preparada a partir del mismo tenga un pH alcalino, preferiblemente por encima de 8, más preferiblemente por encima de 9, p. ej. entre 8 y 14, más preferiblemente entre 9 y 13. Una vez que se ha terminado la solubilización, se obtiene una solución acuosa líquida de la "biomasa" solubilizada que se podría denominar "TIERRA - color - S líquido".

45 Como uno de los objetivos de la presente invención, está evitar la formación de subproductos tóxicos, especialmente el contenido de sulfuro libre en el producto final debe ser tan bajo como sea posible.

50 Este objetivo se puede cumplir en muchos casos simplemente ajustando la cantidad del agente de sulfurización con relación a la cantidad de biomasa dentro de los límites especificados anteriormente. A fin de reducir la cantidad de sulfuro libre, también puede ser ventajoso añadir un agente oxidante que sea capaz de reaccionar con sulfuro en medio alcalino, tal como aire, oxígeno, peróxidos o cloritos, a la solución acuosa alcalina que contiene el producto sulfurizado solubilizado. Esta oxidación se realiza preferiblemente a temperaturas entre 20 y 70°C.

Incluso actualmente, se sabe poco acerca de la estructura química de los colorantes de azufre y por lo tanto solo se pueden clasificar según su procedimiento de fabricación y la naturaleza de los materiales de partida.

Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención es una solución acuosa de un tinte preparado mediante el procedimiento descrito anteriormente.

5 Contrariamente a los colorantes de azufre del estado de la técnica, la solución acuosa de tinte de la presente invención carece de mal olor y contiene sulfuro libre (iones  $S_2^{2-}$ , iones  $HS^-$  y  $H_2S$ ) en una cantidad de menos de 3% en peso, preferiblemente de 0,1% o menos a 2,5% en peso, basado en el peso total de la solución acuosa obtenida en la etapa (vi).

La solución acuosa de tinte de la presente invención tiene un pH alcalino, preferiblemente mayor de 8, más preferiblemente mayor de 9, p. ej. entre 8 y 14, más preferiblemente entre 9 y 13.

10 Como el producto de tinte final normalmente es un producto de solubilización en agua del material sólido obtenido después de la etapa de sulfurización, la dilución más eficaz puede variar dependiendo del origen de la biomasa y las condiciones de sulfurización, pero en general es ventajoso obtener la solución de colorante más concentrada posible que se encontraba que era aproximadamente de 40 a 65%, preferiblemente de 40 a 55%, en peso, basado en el peso total de la solución de colorante. A veces se pueden preferir concentraciones menores, tales como de 10 a 40%, especialmente de 20 a 30% en peso, basado en el peso total de la solución de colorante, a fin de asegurar estabilidad para la cristalización.

15 Otra ventaja de la presente solución de colorante es que el producto resultante de la etapa (v) es muy soluble en agua o solución acuosa alcalina y está casi libre de sólidos insolubles y lista para ser usada en procedimientos de teñido. Esto se debe al pretratamiento particular de la etapa (ii) que transforma prácticamente toda la biomasa en productos solubles al final de la sulfurización. Otra ventaja más de la presente solución de colorante es que prácticamente se elimina el olor a mercaptano hasta ahora habitual, lo que también se cree que se debe a la etapa de pretratamiento específica antes de la sulfurización.

20 Tener una solución líquida lista para usar es mucho más interesante que una masa sólida proporcionada por los métodos del estado de la técnica ya que los sistemas de la presente solicitud usan soluciones acuosas de colorante, especialmente aplicaciones continuas tales como Denim para vaqueros, Pad-Steam, Pad-Ox o Pad-sizing-Ox. Otra ventaja para tener bajo contenido de sulfuro en estas soluciones es que el propio producto puede estar aprobado por GOTS y estar considerado como atóxico.

25 La solución acuosa de colorante de la presente invención se puede usar para material celulósico, tal como algodón, papel, viscosa y derivados de celulosa, tales como Tencel® o Lyocel®, lino o bambú, convenientemente usando los sistemas de teñido con "colorantes de azufre" actualmente conocidos tales como teñido por agotamiento, Pad-Steam, Pad-Ox, Denim, Padsizing o Pad-sizing-Ox.

30 El teñido de celulosa se realiza habitualmente bajo condiciones alcalinas-reductoras. Las condiciones de teñido exactas dependen de los sistemas de teñido mencionados anteriormente y son conocidas por el experto. Las condiciones de reducción se pueden conseguir preferiblemente usando azúcares, tales como glucosa, dextrosa o fructosa, como agentes reductores, aunque se podrían usar técnicamente otros agentes reductores tales como hidrosulfito, sulfuros, polisulfuros, dióxido de tiourea, borohidruro sódico o hidroxiacetona.

Una vez que se ha acabado la etapa de teñido con reducción, el procedimiento de aplicación es seguido por 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 un teñido continuo con un colorante de azufre comprenden habitualmente:

#### 40 1. Teñido

El tinte se mezcla con adyuvantes como agentes humectantes, agentes secuestradores y agentes reductores, y con un álcali, si es necesario. El teñido se realiza haciendo pasar y embebiendo la tela en la solución de colorante, esta solución de colorante puede tener una temperatura de 70 a 80°C en el caso de una aplicación por impregnación o a tela vaquera. En el caso de la aplicación por Pad-Steam, la impregnación se realiza a temperatura ambiente y después de que la temperatura se incremente hasta 100°C mediante vapor de agua durante un minuto, con lo que el colorante se difunde en y reacciona con la fibra.

#### 2. Lavado

50 Primeramente, después de la impregnación o impregnación-vaporización, se realizó una etapa de lavado a fin de eliminar colorante no fijado y dejar solamente sobre la fibra el tinte que ha reaccionado y se ha fijado. No obstante, las recientes mejoras en la tecnología de aplicación a fin de ahorrar agua han desarrollado sistemas como Pad-Ox, Pad-Steam-Ox, Denim Ox donde la etapa de lavado se elimina y la tela después de la primera impregnación se

embebe directamente y se hace reaccionar en el baño de fijación.

### 3. Fijación

#### a) Con lavado previo:

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

#### b) Sin lavado previo:

10 A fin de asegurar que el colorante no fijado que no se ha eliminado mediante una etapa de lavado no se descargue en el baño de fijación, un agente catiónico que bloquea e insolubiliza el colorante dentro del material fibroso se usa adicionalmente al ácido y el oxidante.

### 4. Fijación especial (Pad-sizing-Ox)

15 Este es un caso especial usado básicamente en aplicación a tela vaquera en la que después del teñido no hay lavado y la fijación se realiza junto con el apresto usando el ácido, el oxidante y preferiblemente una composición de agente catiónico de apresto.

Otro aspecto más de la presente invención es un material celulósico o un material que contiene celulosa teñido con una solución acuosa de colorante como la descrita anteriormente. Los materiales celulósicos o que contienen celulosa son, por ejemplo, fibras, hilos, telas tejidas, tejido de punto, prendas, en particular para artículos de vestir y vaqueros, además artículos de papel y cartón.

20 En una realización preferida, el material celulósico teñido es un material textil de algodón, especialmente pantalones vaqueros, teñido en tonos pardos o verde oliva con una solución acuosa de colorante de azufre preparada según el procedimiento de la presente invención, en donde la biomasa vegetal procede de cáscaras de frutos secos, en particular cáscaras de cascajo, p. ej. avellanas, nueces, almendras, o huesos de fruta, p. ej. huesos de aceitunas, o de café molido.

25 En estas realizaciones los métodos de teñido preferidos se seleccionan del grupo que consiste en teñido por agotamiento, Pad-Steam, Pad-Ox, Denim, Pad-sizing y Pad-sizing-Ox, especialmente Denim.

En los siguientes ejemplos, los porcentajes significan por ciento en peso, a menos que se indique otra cosa.

#### Ejemplo 1a

30 Se mezclan 60 g de cáscaras de almendra molidas con 180 g de una solución acuosa de ácido sulfúrico cuya concentración se ajustó hasta 55% en peso.

La mezcla se calienta hasta 70°C manteniendo esta temperatura durante 3 horas, posteriormente se enfría hasta 50°C, se diluye con 250 g de agua y se filtra a través de una prensa filtrante. La torta de prensa recogida se lava con 400 ml de agua.

35 La apariencia de esta torta de prensa es mucho más oscura que la del material de biomasa de partida. La torta de prensa se mezcla con 50 g de agua y 20 g de sosa cáustica (concentración 50% en peso) asegurando que el pH sea alcalino, a continuación se añaden 55 g de hidrato de sulfuro sódico ( $\text{Na}_2\text{S}$  al 60% en peso) y 70 g de azufre.

Esta mezcla se calienta lentamente durante 8 horas desde 150°C hasta 260°C y esta última temperatura se mantiene durante 14 horas.

40 El polvo obtenido se disuelve con 250 g de agua y 10 g de sosa cáustica (concentración 50% en peso) y se calienta a 105 - 107°C a lo largo de 30 minutos.

Finalmente, se obtienen 400 g de un tinte solubilizado líquido que está prácticamente libre de partículas insolubles y con un contenido de sulfuro menor de 3%.

#### Ejemplo 1b

Se diluyen 100 g de la solución acuosa que se obtiene en el Ejemplo 1a con 500 g de agua y se mezclan con 10 g de glucosa, 10 g de carbonato sódico y 5 g de un agente humectante. La mezcla se diluye con agua hasta 1.000 g y se calienta a 70°C.

- 5 Un trozo de tela de algodón se embebe durante 15 segundos en la solución preparada anteriormente y, después de 1 minuto de oxidación al aire, se lava y a continuación se embebe 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 lava.

10 Se obtiene un teñido pardo con un tono significativamente más azul y más verde que el obtenido en el Ejemplo 3b de la Solicitud de Patente Europea 11004370.0 todavía no publicada, en la que se usa la misma biomasa, pero un pretratamiento diferente al descrito en la presente memoria, indicando que el modo de pretratamiento determina la constitución final del colorante de azufre.

#### **Ejemplo 2a**

Se mezclan 60 g de cáscaras de almendra con 75 g de ácido acético (concentración 80% en peso) y 50 g de agua. La mezcla se somete a reflujo al punto de ebullición durante 4 horas, a continuación se añaden 90 g de sosa cáustica (concentración 50% en peso) para neutralizar el ácido.

- 15 Posteriormente, se añaden a la suspensión 70 g de hidrato de sulfuro sódico ( $\text{Na}_2\text{S}$  al 60% en peso) y 70 g de azufre.

La masa se calienta hasta 250°C en 6 horas y a continuación se mantiene a esta temperatura a lo largo de 15 horas adicionales.

- 20 El polvo obtenido se disuelve con 350 g de agua y se hierve durante 30 minutos, la solución de colorante líquida final se ajusta con agua hasta 500 g.

#### **Ejemplo 2b**

Una tela teñida con el tinte del Ejemplo 2a usando la misma receta que en el Ejemplo 1b da un tono pardo menos azulado y verdoso que el obtenido en el Ejemplo 1b.

#### **Ejemplo 3a**

- 25 Se mezclan 60 g de una mezcla de cáscaras de almendra al 90% y cáscaras de avellana al 10% molidas con 160 g de una solución acuosa de ácido sulfúrico de 61% en peso de concentración.

La mezcla se calienta hasta 80°C manteniendo esta temperatura a lo largo de 5 horas, posteriormente se enfría hasta 50°C, se diluye con 300 g de agua y se filtra a través de una prensa filtrante. La torta de prensa recogida se lava con 400 ml de agua.

- 30 La apariencia de esta torta de prensa es mucho más oscura que el material de biomasa de partida.

La torta de prensa se mezcla con 50 g de agua y 25 g de monoetanolamina asegurando que el pH sea alcalino, a continuación se añaden 60 g de hidrato de sulfuro sódico ( $\text{Na}_2\text{S}$  al 60% en peso) y 95 g de azufre.

Esta mezcla se calienta lentamente durante 8 horas desde 150°C hasta 265°C y esta última temperatura se mantiene a lo largo de 14 horas.

- 35 El polvo obtenido se disuelve en 250 g de agua y 10 g de sosa cáustica (concentración 50% en peso) y se calienta a 105 - 107°C a lo largo de 30 minutos.

Finalmente, se obtienen 400 g de un tinte solubilizado líquido que está prácticamente libre de partículas insolubles y con un contenido de sulfuro menor de 3%.

#### **Ejemplo 3b**

- 40 El teñido con el colorante de azufre obtenido en el Ejemplo 3a usando la receta descrita en el Ejemplo 1b muestra un rendimiento superior (135%) y un tono más rojizo y amarillento en comparación con el teñido obtenido en el Ejemplo 1b.

#### **Ejemplo 4a**

Se mezclan 90 g de ácido sulfúrico al 98% con 50 g de hielo a fin de preparar una solución de ácido sulfúrico diluida de una concentración de 63% en peso a de 45 a 50°C. Se mezclan 63 g de huesos de aceituna con esta solución y se mantienen con remoción a 45°C a lo largo de 5 horas.

A continuación, se añaden 300 g de agua y la suspensión obtenida se filtra y se lava para retirar el exceso de ácido.

- 5 La torta de prensa húmeda obtenida se mezcla con 60 g de agua y 20 g de sosa cáustica, se calienta a 100°C a lo largo de 30 min. a fin de neutralizar la masa de reacción.

Posteriormente, se añaden 65 g de sulfuro sódico ( $\text{Na}_2\text{S}$  al 60% en peso) y 65 g de azufre. Esta mezcla se calienta lentamente durante 8 horas desde 150°C hasta 260°C y esta última temperatura se mantiene a lo largo de 16 horas.

- 10 El polvo obtenido se disuelve en 250 g de agua y 10 g de sosa cáustica (concentración 50% en peso), y se calienta a 105 - 107°C a lo largo de 30 minutos.

Finalmente, se obtienen 400 g de un tinte solubilizado líquido que está prácticamente libre de partículas insolubles y con un contenido de sulfuro menor de 3%.

#### **Ejemplo 4b**

- 15 Una tela teñida con el tinte del Ejemplo 4a usando la misma receta que en el Ejemplo 1b da un tono pardo muy similar en intensidad y un tono como el obtenido en el Ejemplo 1a.

#### **Ejemplo 5a**

Se mezclan 60 g de una mezcla de cáscaras de almendra (90%) y cáscaras de avellana (10%) molidas con una solución de 15 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  disueltos en 150 g de agua.

- 20 La mezcla se calienta bajo reflujo a lo largo de 4 horas, posteriormente se enfría hasta 80°C, se neutraliza añadiendo 20 g de agua y 20 g de sosa cáustica al 50%, y se calienta a 100°C a lo largo de otra hora adicional.

A continuación, la masa obtenida se mezcla directamente con 65 g de sulfuro sódico ( $\text{Na}_2\text{S}$  al 60% en peso) y 65 g de azufre. Esta mezcla se calienta lentamente evaporando el exceso de agua durante 8 horas desde 150°C hasta 265°C y esta última temperatura se mantiene a lo largo de 14 horas.

- 25 El polvo obtenido se disuelve en 250 g de agua y 10 g de sosa cáustica (concentración 50% en peso), sulfhidrato sódico (concentración 43% en peso) y se calienta a 105 - 107°C a lo largo de 30 minutos.

Finalmente, se obtienen 450 g de un colorante solubilizado líquido que está prácticamente libre de partículas insolubles y con un contenido de sulfuro menor de 3%.

#### **Ejemplo 5b**

- 30 El teñido con el colorante de azufre obtenido en el Ejemplo 5a usando la receta descrita en el Ejemplo 1b muestra un rendimiento inferior (80%) y un tono más verdoso y azulado en comparación con el teñido obtenido en el Ejemplo 3b de la Solicitud de Patente Europea todavía no publicada 11004370.0 en la que se usa la misma biomasa, pero un pretratamiento diferente al descrito en la presente memoria, indicando que el modo de pretratamiento determina la constitución final del colorante de azufre.

- 35 Sin embargo, el tono es menos verdoso y azulado que el tono obtenido en el Ejemplo 1a en el que se usa ácido sulfúrico como el compuesto ácido en el pretratamiento.

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento para fabricar tintes que comprende las etapas de
  - (i) proporcionar biomasa vegetal;
  - (ii) pretratar dicha biomasa vegetal con un medio ácido acuoso;
  - 5 (iii) neutralizar la biomasa vegetal pretratada y/o aislar la biomasa vegetal pretratada en la forma de una torta de prensa;
  - (iv) mezclar la biomasa vegetal pretratada obtenida en (iii) con un agente de sulfurización seleccionado del grupo que consiste en azufre, sulfuro, polisulfuro y una combinación de los mismos;
  - (v) calentar dicha mezcla hasta una temperatura de entre 120 y 350°C a lo largo de al menos 2 horas;
  - 10 (vi) disolver la mezcla obtenida en la etapa (v) en un medio acuoso y opcionalmente retirar partículas sólidas no disueltas.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la biomasa vegetal se obtiene de residuos de actividades de cultivo agrícola.
3. El procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la biomasa vegetal se selecciona del grupo que
  - 15 consiste en cáscaras de frutos secos, huesos de frutas y café molido.
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa (ii) el pretratamiento de la biomasa vegetal se lleva a cabo en un medio acuoso ácido que tiene un pH de menos de 5.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa (ii) la cantidad en peso entre la biomasa y el medio acuoso ácido es de 1:10 a 10:1.
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa (ii) el medio acuoso ácido
  - 20 contiene un ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido cítrico y un ácido de Lewis.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la temperatura del pretratamiento está entre 40 y 95°C.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la duración del pretratamiento está
  - 25 entre 30 minutos y 6 horas.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la cantidad en peso relativa entre el agente de sulfurización y la biomasa vegetal pretratada, calculada en peso seco, está entre 1:10 y 10:1.
10. Una solución acuosa de un tinte preparado mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1
  - 30 a 9.
11. La solución según la reivindicación 10, que contiene sulfuro libre en una cantidad de menos de 3% en peso, basado en el peso total de la solución acuosa.
12. Uso de una solución acuosa según las reivindicaciones 10 u 11, para teñir un material celulósico o un material que contiene celulosa.
13. Un material celulósico o un material que contiene celulosa teñido con una solución acuosa de colorante según
  - 35 las reivindicaciones 10 u 11.
14. El material celulósico o el material que contiene celulosa según la reivindicación 13, que es un material textil de algodón.
15. El material celulósico según la reivindicación 14, en el que el material textil de algodón es un pantalón vaquero,
  - 40 teñido en tonos pardos o verde oliva, y en el que la biomasa vegetal procede de cáscaras de frutos secos, huesos de fruta o de café molido.