

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 924**

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

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.05.2012 PCT/EP2012/002208**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12163498**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.05.2012 E 12724080 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 3204456**

54 Título: **Nueva gama sostenible de colorantes para la tinción de tejido textil y papel**

30 Prioridad:

**27.05.2011 EP 11004370**

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

**19.11.2019**

73 Titular/es:

**ARCHROMA IP GMBH (100.0%)  
Neuhofstrasse 11  
4153 Reinach, CH**

72 Inventor/es:

**DOMINGO, MANUEL JOSE;  
BLANQUERA, JOAN MANEL y  
GARCIA, YOLANDA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 731 924 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 sostenible de colorantes para la tinción de tejido textil y papel

5 Los colorantes de azufre son muy conocidos para teñir materiales celulósicos textiles o mezclas de fibras celulósicas con fibras sintéticas. La gama de colores abarca el negro, azul, verde 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 material orgánico que contiene celulosa, como serrín de madera, humus, salvado, residuos de algodón y papel de desecho con sulfuros alcalinos y polisulfuro (Pat. Brit. 1489; E. Croissant y LMF Bretonniere Bull. Soc. Ind. Mulhouse 44, 465 (1874).

10 Según la Pat. Brit. 1489, dicho calentamiento se realizó sin ningún intermedio y sin preparación preliminar o conversión antes del contacto con los sulfuros. Sin embargo, se informa que estos colorantes son oscuros e higroscópicos, tienen un mal color, son tóxicos y tienen mal olor (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Sulfur Dyes, pág. 1-22, Wiley Online Library, publicado el 4 de Diciembre de 2000).

15 Hoy en día es bien sabido que se puede obtener un grupo de colores, como algunos marrones, verde oliva, grises, naranjas y amarillos mezclando azufre, sulfuros y / o polisulfuros con diferentes compuestos aromáticos orgánicos bien definidos y haciendo reaccionar estas mezclas a altas temperaturas. Estas materias primas provienen de diferentes derivados del benceno, y los más importantes son: compuestos amino tales como m-fenilendiamina, m-toluidina, p-toluidina, anilina, p-fenilendiamina; compuestos aminonitro tales como p-nitroanilina, amino-nitrotolueno; compuestos fenólicos tales como beta-naftol, p-aminofenol, hidroquinona.

20 Todos estos compuestos orgánicos que se utilizan en la actualidad provienen de la química aromática del petróleo, y la mayoría de ellos se consideran toxicológicamente dañinos, algunos de ellos también potencialmente mutagénicos y carcinogénicos.

Además, la química del petróleo contribuye significativamente al calentamiento global y, además, las operaciones químicas necesarias para purificar estos intermedios, para comercializarlos y utilizarlos en toda la industria de fabricación de colorantes, requieren muchos recursos energéticos y también generan subproductos adicionales.

25 Otro concepto ecológico actual es el cultivo de plantas colorantes reales. Esto, sin embargo, requeriría alrededor de 100 millones de toneladas de plantas colorantes para teñir todo el algodón y la lana mundiales. La superficie necesaria para cultivar se estima en aproximadamente 100 a 200 millones de hectáreas, lo que representa entre el 10 y el 20% del esfuerzo global en cereales. El efecto de este tipo de monocultivos sería desastroso para la naturaleza.

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

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 colorantes.

35 Estos colorantes deberían tener afinidad por los tejidos textiles y el papel, preferiblemente fibras de celulosa, con buenas propiedades generales de resistencia, por ejemplo, resistencia a la humedad, a la fricción y a la luz. Sin embargo, el mayor interés y la característica principal de esta invención proviene del hecho de que dicha biomasa vegetal colabora 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 los procedimientos actuales conocidos de la química aromática del petróleo.

40 Se descubrió sorprendentemente que este objetivo se puede lograr transformando la biomasa vegetal pretratada, especialmente la biomasa de residuos, en una solución acuosa de colorante de azufre.

Por este motivo, a partir de ahora, llamaríamos a estos colorantes "EARTH - color - S".

45 - "EARTH" porque esta palabra describe el origen de la biomasa que se utiliza como materia prima inicial, y también porque los tonos de los colorantes obtenidos están en línea con los colores de la naturaleza de la Tierra.

- "Color" porque el producto final obtenido tiene propiedades de colorantes.

- "S" porque el otro componente que se usa en la síntesis, para formar el colorante polimérico final, es básicamente azufre, un sulfuro y / o polisulfuros.

50 Tales colorantes provenientes del uso de residuos vegetales naturales pueden considerarse "colorantes sostenibles".

Un objeto de la presente invención es un proceso para fabricar colorantes que comprende las etapas de

- (i) Proporcionar una biomasa vegetal, preferiblemente biomasa de residuos, más preferiblemente biomasa proveniente de residuos agrícolas industriales;
- (ii) Pretratar dicha biomasa vegetal con un medio alcalino acuoso y / o con un compuesto amino o poliamino, a temperaturas elevadas;
- 5 (iii) Mezclar la biomasa vegetal pretratada con un agente de sulfuración seleccionado del grupo que consiste en azufre, sulfuro, polisulfuro y una combinación de los mismos;
- (iv) Calentar dicha mezcla a una temperatura de entre 120 y 350 °C durante al menos 2 horas;
- (v) Disolver la mezcla obtenida en la etapa (iv) en medio acuoso y opcionalmente eliminar las partículas sólidas no disueltas.
- 10 (i) En principio, la biomasa puede ser cualquier tipo de producto vegetal, especialmente de actividades de cultivos forestales o agrícolas o de fuentes marinas. Es difícil definir todos estos productos vegetales en términos químicos, pero se pueden identificar aproximadamente los siguientes grupos:
- (a) Productos vegetales que contienen de aproximadamente el 3 al 50% en peso, basado en masa seca, de lignina, y otros componentes pueden ser polisacáridos, por ejemplo celulosa. Los  
15 ejemplos son las fuentes de biomasa obtenidas de residuos de actividades forestales, por ejemplo, cortezas de árboles, astillas de madera, pellets de madera, serrín, residuos de algodón, o de actividades de cultivos agrícolas, tales como cáscaras de frutos secos, preferiblemente cáscaras, p. ej. cáscaras de avellana, cáscaras de nuez, cáscaras de coco, cáscaras de anacardo, cáscaras de pistacho, cáscaras de piñón y cáscaras de almendra, otros cereales, huesos de frutas, tales como huesos de dátil, huesos de cereza, huesos de aceituna.
- (b) Productos vegetales, en su mayoría relacionados con frutas, que contienen fenoles y polifenoles en una cantidad de aproximadamente 5 al 50% en peso, basado en masa seca. Otros componentes pueden ser terpenos, ácidos fenólicos, estilbenos, lignanos, flavonoides, taninos, lípidos, proteínas. Los ejemplos son pulpa de aceituna, orujillo de aceituna, harina de pepitas, residuos de arroz, orujo de uva, pulpa de girasol, pulpa de soja, bagazo de canola, hierbas molidas, mazorca de maíz y café molido.
- 25 (c) Productos vegetales de fuentes marinas, como algas, por ejemplo, algas pardas, rojas y verdes. Las algas suelen contener como componentes principales ácido alginico, xilanos, manitol, proteínas, taninos dependiendo de la especie de alga.
- 30 En una realización preferida adicional de la invención, la fuente de biomasa es una combinación de los grupos (a) y (b), por ejemplo, un residuo de uva que contiene la piel, las semillas y partes de las ramas.
- Esta lista no excluye ningún otro residuo de biomasa que se pueda obtener como resultado de las actividades agrícolas, que, por otro lado, dependerá de las diferentes actividades del país y las características del suelo.
- La biomasa preferida se obtiene de cultivos alimentarios como se especificó anteriormente, especialmente a partir de sus residuos como cáscaras de frutos secos, p. ej. cáscaras de nueces, huesos de frutas y café molido.
- 35 Dependiendo del tamaño de los trozos de biomasa, puede ser ventajoso reducir su tamaño mediante una operación adecuada, por ejemplo, rebanando, picando, formando pellets, cortando o moliendo, antes de la introducción en el proceso de la presente invención.
- (ii) En una realización de la invención, el pretratamiento de la biomasa vegetal se lleva a cabo convenientemente en un medio acuoso alcalino que tiene un pH superior a 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 de sodio y carbonato de potasio, o  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- Se prefiere un medio acuoso alcalino del 5 al 50% en peso de concentración de hidróxido de sodio o de potasio en agua.
- 45 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, preferiblemente entre 1:5 y 5:1. Las cantidades en peso entre la biomasa (basado en el peso seco) y el agente alcalino (basado en el peso seco) están preferiblemente entre 1:3 y 3:1, más preferiblemente entre 1:2 y 2:1.
- En otra realización de la invención, el pretratamiento de la biomasa vegetal se realiza con un compuesto amino o poliamino, preferiblemente con un compuesto amino orgánico que tiene al menos un grupo amino, tal como monoalquilaminas y alcoholes monoalquilamino.
- 50

Los ejemplos de compuestos amino orgánicos útiles que tienen al menos un grupo NH<sub>2</sub> son: metilamina, etilamina, n- e i-propilamina, n-, i- y t-butilamina, amilaminas, alquilaminas C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, monoetanolamina, monopropanolaminas, monobutanolaminas, hidroxialquilaminas C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, etilendiamina, propilendiaminas, butilendiaminas, alquilendiaminas C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>; urea, guanidina y dicianidamida.

5 Los ejemplos de compuestos poliamino son di(alquilen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)triaminas, p.ej. dietilentriamina, y tri(alquilen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)tetraminas, p.ej. trietilentetramina.

10 Los 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 modo que pueden reaccionar con grupos aldehído o acetal de la biomasa vegetal en una reacción de condensación. Los compuestos ejemplares son monoetanolamina, monopropanolaminas, monobutanolaminas, hidroxialquilaminas C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, etilendiamina, propilendiaminas, butilendiaminas, alquilendiaminas C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>; urea, dietilentriamina, trietilentetraminas, guanidina y dicianidamida. Las cantidades en peso entre la biomasa (basado en peso seco) y el compuesto amino o poliamino pueden variar dentro de límites amplios, por ejemplo, de 1:10 a 10:1, preferiblemente entre 1:5 y 5:1, más preferiblemente entre 1:3 y 3:1, el más preferido entre 1:2 y 2:1.

15 Los compuestos amino o poliamino se pueden añadir en sustancia o en solución acuosa. La solución acuosa puede contener un agente alcalino como se especificó anteriormente. La temperatura de dicho pretratamiento es convenientemente entre 40 y 200 °C, preferiblemente entre 110 y 170 °C.

20 La duración de dicho pretratamiento es convenientemente entre 1 y 48 horas, preferiblemente entre 2 y 18 horas.

Es posible que el agua se evapore durante la etapa de pretratamiento. Sin embargo, se prefiere calentar a reflujó o a presión para obtener una masa líquida o pastosa.

25 (iii) Para la sulfuración, la mezcla pretratada resultante de la etapa (ii), preferiblemente sin aislamiento, se combina, preferiblemente con agitación o cualquier otro tipo de agitación, con azufre, sulfuro alcalino, polisulfuro alcalino o una combinación de los mismos, en adelante denominados agente de sulfuración.

El azufre puede ser cualquier modificación conocida del azufre elemental, y se prefiere el azufre alfa rómbico.

30 Los sulfuros preferidos son sulfuros de metales, los más preferidos son sulfuros de metales alcalinos, tales como sulfuro de sodio, hidrogenosulfuro de sodio, sulfuro de potasio y hidrogenosulfuro de potasio.

Los polisulfuros preferidos son polisulfuros de metales alcalinos que surgen por tratamiento de un sulfuro alcalino con azufre elemental, por ejemplo, polisulfuro de sodio y polisulfuro de potasio. Los sulfuros y polisulfuros se pueden introducir en forma sólida o como una solución acuosa.

35 La cantidad relativa en peso entre el agente de sulfuración y la biomasa vegetal pretratada (calculado en peso seco) puede variar entre 1:10 a 10:1, preferiblemente entre 1:1 a 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 sulfuración de lo indicado anteriormente, sin embargo, una parte de la biomasa permanecerá sin reaccionar, lo que hace que el proceso sea menos económico.

40 (iv) La mezcla resultante de la etapa (iii) se calienta a 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, durante al menos 2 horas, preferiblemente de 6 a 48 horas, más preferiblemente de 10 a 30 horas.

45 Esta etapa de calentamiento se lleva a cabo en presencia del compuesto amino y / o el medio alcalino que proviene 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 utilizará un dispositivo de presión adecuado.

50 En una realización preferida, la reacción se realiza en reactores de horneado, también llamados reactores de vía seca, en donde al principio la masa de reacción es aún líquida y puede agitarse, y luego, durante la etapa de calentamiento, el agua se evapora y la masa se vuelve sólida y la agitación se detiene automáticamente. La reacción puede continuar mientras se calientan las paredes del reactor. Durante la reacción, se libera H<sub>2</sub>S 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 interactúa con el material de biomasa pretratado, introduciendo grupos activos que proporcionarán una buena solubilidad en agua junto con la afinidad

por la celulosa y, por supuesto, el 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 sustituye por un átomo de azufre. Esto ocurre en las sulfuraciones en seco, así como en las sulfuraciones en húmedo e independientemente del pH.

5 Básicamente, las condiciones y el tiempo de calentamiento proporcionan una buena "cocción" de la biomasa, cuyo efecto está más relacionado con la resistencia del colorante final, la solubilidad y las propiedades colorantes. El tono del color está mucho más relacionado con el tipo de biomasa utilizada. Normalmente, las condiciones de calentamiento más rigurosas conducen a un tono más intenso con mayor fuerza. Sin embargo, las temperaturas demasiado altas podrían "quemar" el producto, por lo que se debe experimentar para encontrar las temperaturas y el tiempo adecuados para el mejor comportamiento en términos del rendimiento final del colorante y el tono deseado.

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

15 Si había presente más agente alcalino que el  $H_2S$  formado, el producto final es alcalino.

Si el agua se evaporó durante la sulfuración, el producto es un sólido.

Como el pH alcalino favorece la solubilización del producto sólido sulfurado, se prefiere que la solución acuosa preparada tenga un pH alcalino, preferiblemente superior a 8, más preferiblemente superior a 9, por ejemplo entre 8 y 14, más preferiblemente entre 9 y 13.

20 Una vez finalizada la solubilización, se obtiene una solución acuosa líquida de la "biomasa" solubilizada que se podría denominar "EARTH - color - S líquido".

Como 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 lo más bajo posible.

25 Este objeto se puede cumplir en muchos casos simplemente ajustando la cantidad de agente de sulfuración en relación con la cantidad de biomasa dentro de los límites especificados anteriormente.

Para reducir la cantidad de sulfuro libre, también puede ser ventajoso agregar un agente oxidante que pueda reaccionar con el sulfuro en un medio alcalino, como aire, oxígeno, peróxidos o cloritos, a la solución alcalina acuosa que contiene el producto sulfurado solubilizado. Esta oxidación se realiza preferiblemente a temperaturas entre 20 y 70 °C.

30 Incluso hoy en día se sabe poco sobre la estructura química de los colorantes de azufre y, por lo tanto, solo pueden clasificarse de acuerdo con su proceso de fabricación y la naturaleza de los materiales de partida.

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

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

La solución acuosa de colorante de la presente invención tiene un pH alcalino, preferiblemente superior a 8, más preferiblemente superior a 9, por ejemplo, entre 8 y 14, más preferiblemente entre 9 y 13.

40 Como 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 efectiva puede variar según el origen de la biomasa y las condiciones de sulfuración, pero en general es ventajoso obtener la solución de colorante más concentrada posible, que se descubrió que era aproximadamente del 40 al 65%, preferiblemente del 40 al 55% en peso, basado en el peso total de la solución de colorante. Las concentraciones más bajas, tales como del 10 al 40%, especialmente del 20 al 30% en peso, basadas en el peso total de la solución de colorante, pueden preferirse algunas veces para asegurar la estabilidad para la cristalización.

45 Otra ventaja de la presente solución de colorante es que el producto resultante de la etapa (iv) es muy soluble en agua o solución acuosa alcalina, y está casi libre de sólidos insolubles y está lista para utilizarla en procesos de tinción. Esto se debe a los pretratamientos particulares de las etapas (i) y (ii) que transforman prácticamente toda la biomasa en productos solubles al final de la sulfuración. Otra ventaja más de la presente solución de colorante es que el olor hasta ahora habitual de mercaptano se elimina prácticamente, lo que también se cree que se debe a la etapa de pretratamiento específico antes de la sulfuración.

Tener una solución líquida lista para el uso es mucho más interesante que una masa sólida proporcionada por los

métodos del estado de la técnica, ya que los sistemas de aplicación actuales utilizan soluciones acuosas de colorante, especialmente aplicaciones continuas como Denim para vaqueros, Pad-Steam, Pad-Ox o Pad/Sizing-Ox. Otra ventaja de tener un bajo contenido de sulfuro en estas soluciones es que el producto en sí mismo puede tener la aprobación GOTS y ser considerado atóxico.

- 5 La solución acuosa de colorante de la presente invención se puede usar para teñir un material de celulosa, como algodón, papel, derivados de viscosa y celulosa, como Ten-cel® o Lyocel®, lino o bambú, de manera conveniente utilizando los sistemas de tinción de "colorante de azufre" conocidos actualmente, tales como tinción por agotamiento, Pad-Steam, Pad-Ox, Denim, Pad/Sizing o Pad/Sizing-Ox.

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

15 Una vez finalizada la etapa de tinción reductora, el proceso de aplicación va seguido por una etapa de fijación oxidativa utilizando 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 generalmente comprenden:

1. Tinción

20 El colorante se mezcla con agentes auxiliares como agentes humectantes, agentes secuestrantes y agentes reductores, y con álcali, si es necesario. La tinción se realiza pasando y empapando la tela en la solución de colorante, y esta solución de colorante puede tener una temperatura de 70 a 80 °C en el caso de una aplicación de Pad o Denim. En el caso de la aplicación Pad-Steam, la aplicación de colorante se realiza a temperatura ambiente y luego la temperatura aumenta hasta 100 °C en vapor durante un minuto, por lo que el colorante se difunde y reacciona con la fibra.

25 2. Lavado

Anteriormente, después de la aplicación de colorante o de la aplicación de colorante y vapor, se realizaba una etapa de lavado para eliminar el colorante sin fijar y dejar solo el colorante reaccionado y fijado en la fibra. Sin embargo, las mejoras recientes en la tecnología de aplicación para ahorrar agua han desarrollado sistemas como Pad-Ox, Pad-Steam-Ox, Denim-Ox, donde se elimina la etapa de lavado y el tejido después de la primera aplicación de colorante se empapa y se hace reaccionar directamente en el baño de fijación.

30 3. Fijación

a) Con lavado previo:

Normalmente, en este caso es suficiente usar un oxidante como el bromato alcalino / ácido acético, per sulfato / carbonato alcalino o peróxido de hidrógeno / ácido acético, para oxidar los grupos tiol libres del colorante hasta puentes de azufre que transforman el colorante previamente soluble (en medio alcalino y reductor) en un pigmento insoluble (en medio ácido y oxidante).

b) Sin lavado previo:

40 Con el fin de asegurar que el colorante sin fijar que no se ha eliminado mediante una etapa de lavado no se descargue en el baño de fijación, se utiliza un agente catiónico que bloquea e insolubiliza el colorante dentro del material de fibra, además del ácido y el oxidante.

4. Fijación especial (Pad/Sizing-Ox)

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

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

50 En una realización preferida, el material de celulosa teñido es un material textil de algodón, especialmente tela vaquera, teñido en tonos marrón o verde oliva con una solución acuosa de colorante de azufre preparada de acuerdo con el proceso de la presente invención, en donde la biomasa vegetal proviene de cáscaras de frutos secos, en particular, por ejemplo, cáscaras de 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 acuoso alcalino.

5 En otra realización preferida, esta biomasa vegetal se pretrata de acuerdo con la etapa (ii) con un compuesto amino o poliamino, especialmente con un compuesto amino o poliamino que tiene al menos dos grupos amino, o al menos un grupo amino y al menos un grupo hidroxilo, como se especificó anteriormente.

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

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

#### Ejemplo 1a

10 En un recipiente de acero inoxidable se cargan y mezclan los siguientes materiales:

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

Esta mezcla se calienta al punto de ebullición a reflujo durante 2 horas.

15 Después de este tiempo, la masa se enfría a 80 °C y se agregan los siguientes ingredientes: 90 g de azufre; 30 g de sulfuro de sodio hidratado (aprox. 60% en peso de Na<sub>2</sub>S). La mezcla se calienta a una temperatura de 170 °C y el agua se evapora. Luego, la masa se calienta lentamente a 260 °C y se mantiene a esta temperatura durante 18 horas.

Durante la reacción se forma H<sub>2</sub>S, que se captura en un lavador alcalino. Una vez finalizada la reacción, se obtienen 143 g de un sólido de color negro con una apariencia similar a una roca volcánica.

La masa de reacción se disuelve con 250 g de agua y se calienta a ebullición durante 1 hora.

20 La masa líquida obtenida del colorante se filtra a través de una prensa de filtro para eliminar cualquier residuo insoluble que sea inferior a 1 g.

Se obtienen aproximadamente 390 g de una solución acuosa de color marrón-oliva con un pH superior a 12 y un contenido de sulfuro inferior al 2%, de manera que se puede prescindir de una etapa de oxidación para reducir aún más el sulfuro.

25 Ejemplo 1b

30 200 g de la solución acuosa obtenida en el Ejemplo 1a se mezclan con 20 g de dextrosa, 20 g de una solución acuosa conc. del 50% en peso de hidróxido de sodio y 2 g de una solución (del 5 al 15% de material activo) de un agente humectante (derivado de éster fosfórico) y se diluye con agua para dar 1 litro de un baño de tinción. Se empapa un trozo de algodón y se aplica el colorante en el baño de tinción, y se trata con vapor durante 1 minuto a entre 100 y 102 °C. Después, el tejido teñido se lava y se oxida con 5 g/l de peróxido de hidrógeno y 5 g/l de ácido acético.

Se obtiene una tinción marrón con buena resistencia al lavado, a la fricción y resistencia a la luz.

#### Ejemplo 2a

En un recipiente de acero inoxidable se cargan y mezclan los siguientes materiales:

35 80 g de una solución acuosa conc. del 50% en peso de hidróxido de sodio, 50 g de agua, 55 g de huesos de aceituna molidos.

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

40 Luego, se añaden 80 g de azufre y 50 g de sulfuro de sodio hidrato (aprox. 60% en peso de Na<sub>2</sub>S). La mezcla se calienta lentamente a 265 °C y se mantiene a esta temperatura durante 24 horas. Una vez finalizada la reacción, la masa de reacción se disuelve con 300 g de agua y se calienta a ebullición durante 2 horas. Se obtienen 450 g de un líquido de color oliva con un pH entre 13 y 14.

El líquido de color oliva se filtra a través de una prensa de filtro para eliminar las partículas insolubles (alrededor de 0,5 g). Luego, el líquido filtrado se introduce en un recipiente cerrado y se hace pasar una corriente de O<sub>2</sub> 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

45 Se añaden 150 g de la preparación líquida de colorante del Ejemplo 2a a 600 g de agua, en la cual se disuelven 20 g de dextrosa y 30 g de sosa cáustica 48 Be, la preparación se ajusta con agua a 1000 g y se añaden 5 g de un agente humectante (éster de ácido fosfórico). La solución se calienta a 80 °C y se empapa un hilo de algodón mercerizado

## ES 2 731 924 T3

durante 10 segundos. El tejido teñido se lava y luego se sumerge en una solución a 50 °C que contiene 30 g/l de un compuesto catiónico (cloruro de benzalconio). El colorante aniónico se fija mediante el compuesto catiónico, lo que proporciona una tinción más intensa con un tono marrón más verde y una buena resistencia al lavado, a la luz y a la fricción.

### 5 Ejemplo 3a

En un recipiente de acero inoxidable se cargan y mezclan los siguientes ingredientes:

120 g de una solución acuosa conc. del 50% en peso de hidróxido de sodio, 30 g de agua, 55 g de cáscara de almendra molida.

La mezcla se calienta en un reactor cerrado a 170 °C, aumentando la presión interna a 2,5 bar, durante 24 horas.

### 10 Una vez finalizada esta etapa, se agregan los siguientes productos químicos: 95 g de azufre, 40 g de sulfuro de sodio hidratado (aprox. 60% en peso de Na<sub>2</sub>S).

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

### 15 Luego, la masa reaccionada sólida se mezcla con 250 g de agua y 15 g de sosa cáustica y se hierve durante 1 hora, hasta que se obtienen 420 g de un líquido coloreado con un pH superior a 12.

La masa líquida se filtra a través de una prensa de filtro para eliminar las partículas insolubles (aproximadamente 1 g). Luego, el líquido filtrado se introduce en un recipiente cerrado y se hace pasar una corriente de aire a través de la solución a 60 °C, reaccionando con el sulfuro libre hasta que la cantidad de sulfuro libre es inferior al 1,5%.

### 20 Después de eso, se agregan 15 g de dextrosa y 15 g de sosa cáustica al 50% a la solución, que se calienta a 75 °C durante 15 minutos para asegurar un buen nivel de reducción de la composición del colorante.

### Ejemplo 3b

### 25 100 g de la solución acuosa obtenida en el Ejemplo 3a se diluyen con 500 g de agua y se mezclan con 10 g de glucosa, 10 g de carbonato de sodio y 5 g de un agente humectante. La mezcla se diluye con agua hasta 1000 g y se calienta a 70 °C. Un trozo de tela de algodón se empapa durante 15 segundos en la solución preparada anteriormente y, después de 1 minuto de oxidación al aire, se lava y luego se empapa en una solución de bromato de sodio y ácido acético (2,3 g/l de bromato de sodio y 10 g/l de ácido acético al 80%) y se lava.

Se obtiene un colorante marrón oscuro intenso (más verde que el obtenido en el Ejemplo 1b) con una buena resistencia).

### Ejemplo 4a.

### 30 En un recipiente de acero inoxidable se cargan y mezclan los siguientes materiales:

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

La mezcla se calienta hasta 150 °C durante 15 horas en un reactor cerrado, mientras que la presión interna aumenta a 2,5 bares. Se obtiene una suspensión de color marrón rojizo oscuro que luego se mezcla con:

### 35 55 g de hidrato de sulfuro de sodio (aprox. 60% en peso de Na<sub>2</sub>S), 120 g de azufre y 1 g de un agente antiespumante.

La mezcla se calienta lentamente (en 4 a 5 horas) hasta 260 °C y se mantiene a esta temperatura durante 16 horas mientras se deja evaporar el agua. Se observa la liberación de H<sub>2</sub>S durante la reacción.

### 40 Después del tiempo de reacción, el sólido obtenido se disuelve en 250 g de agua y 15 g de sosa cáustica, y luego se hierve durante 30 minutos. Después de la filtración, se obtienen 420 g de una solución verdosa oscura que no es necesario oxidar, ya que la cantidad de sulfuro libre es menor del 2,5%.

### Ejemplo 4b

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

### 45 50 litros de agua, 1 kg de la solución de 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 de ácido fosfórico) se combinan y se introducen en la máquina de tinción que contiene 5 kg de prendas (pantalones y camisas de algodón). La temperatura aumenta hasta 70 °C y, después de 20 minutos, se agrega 1 kg de cloruro de sodio. La tinción continúa durante 30 minutos adicionales.

Luego, el líquido de tinción se descarta y las prendas se lavan dos veces con agua desionizada a 50 °C. El agua de lavado final es prácticamente transparente, y sin coloración restante.

- 5 Se prepara un baño de oxidación con 50 litros de agua, 500 g de ácido acético y 500 g de peróxido de hidrógeno (30%). Las prendas se empapan en esta solución durante 20 minutos a 40 °C, luego se deja descarta la solución y se enjuagan las prendas. Las prendas se tiñen con un color marrón oscuro intenso y resistente que se puede someter a un postratamiento diferente, como el lavado enzimático o con peróxido.

#### Ejemplo 5a

- 10 En un reactor de autoclave se mezclan 60 g de huesos de aceituna, 75 g de urea y 150 g de agua. La mezcla se calienta hasta 160 °C y una presión de 3 a 3,5 bar. La temperatura se mantiene durante 12 horas. Luego se añaden 70 g de sulfuro de sodio hidratado (aprox. 60% en peso de Na<sub>2</sub>S), y 140 g de azufre a la masa de reacción, y la mezcla se calienta lentamente de 150 a 255 °C y se mantiene esta temperatura durante un período de 12 horas. Durante la reacción se libera H<sub>2</sub>S. Luego, la masa reaccionada se enfría obteniendo 130 g de un sólido oscuro que se disuelve a una temperatura de 104 a 106 °C con 300 g de agua y 60 g de solución de hidróxido de sodio (50%).

El sólido se disuelve muy bien en el medio acuoso, y no se observan residuos sin disolver ni olor a mercaptanos.

- 15 Se hace pasar una corriente de O<sub>2</sub> hasta que la cantidad de sulfuro libre está por debajo del 2,5%.

Finalmente, se obtienen 490 g de una solución de color marrón oscuro verdoso.

#### Ejemplo 5b

- 20 Se lleva a cabo el proceso de tinción por agotamiento como se describió en el Ejemplo 4b, pero utilizando 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

Se mezclan 60 g de granos de café con 120 g de sosa cáustica acuosa al 50% y 100 g de agua, y se calientan a 105 °C durante 2 horas. Luego se agregan 125 g de azufre y la mezcla se calienta lentamente hasta 250 °C y se mantiene a esta temperatura durante 14 horas.

- 25 Una vez que se enfría la masa, el sólido obtenido se disuelve con 1000 ml de agua y 50 g de sosa cáustica líquida al 50% y se calienta a 100 °C durante 1 hora. Se obtienen 1250 g de una solución de colorante de color verdoso oscuro.

#### Ejemplo 6b

- 30 250 g de la solución de colorante obtenida en el Ejemplo 6a se mezclan con 20 g de dextrosa, 25 g de sosa cáustica acuosa al 50% y 2 g de un agente humectante, y se diluyen con agua para dar 1 litro de un baño de tinción. Este baño se calienta a 75 °C y se empapa un tejido de algodón en el baño de tinción durante diez segundos.

Después de aclarar, el tejido se oxida en una solución que contiene 5 g/l de bromato de sodio y 10 g/l de ácido acético, desarrollando un color marrón considerablemente más anaranjado (rojizo Da y amarillento Db) que los marrones obtenidos usando las cáscaras de nuez de los Ejemplos 1a, 3a y 4a.

#### Ejemplo 7a

- 35 Se mezclan 120 g de una mezcla de cáscaras molidas de almendras y avellanas con 150 g de agua y 80 g de dietilentriamina, y se agrega 1 g de un agente antiespumante basado en silicio. La mezcla se hace reaccionar en un reactor cerrado a 165 °C y a una presión interna de 2,7 a 3,0 bar. Las condiciones de reacción se mantienen durante 6 horas.

- 40 Una vez finalizado el pretratamiento, la masa de reacción se enfría a 80 °C y se libera la presión. Se añaden 210 g de azufre y 140 g de sulfuro de sodio hidratado (aprox. 60% en peso de Na<sub>2</sub>S) y la mezcla se hace reaccionar incrementando la temperatura desde 140 °C a 260 °C en 8 horas y manteniendo esta temperatura durante 15 horas adicionales. Se observó que se liberó H<sub>2</sub>S y amoníaco durante la reacción.

Una vez que se detuvo la reacción, se agregan 400 g de agua al sólido obtenido y se hirvió durante 1 hora.

- 45 Luego, el líquido marrón oscuro obtenido se ajusta con agua a 800 g. No es necesario oxidar la solución, ya que la cantidad de sulfuro libre es inferior al 2%.

#### Ejemplo 7b

La solución de colorante obtenida en el ejemplo anterior se usa en un proceso de tinción como se describe en el Ejemplo 1b y, en comparación con el Ejemplo 1b, el tejido teñido obtenido muestra un color marrón más concentrado e intenso con un tono rojizo y amarillento.

Ejemplo 8

5 60 g de algas rojas lavadas, secadas y molidas con una humedad final del 10% se mezclan con 350 g de agua, 20 g de sosa cáustica, 0,5 g de antiespumante (basado en silicona) y 0,5 g de agente humectante (derivado de éster fosfórico). La mezcla se hierve durante 4 horas. Después de hervir, se añaden 60 g de sulfuro de sodio (60%) y 90 g de azufre a la mezcla pretratada.

La mezcla se calienta lentamente hasta 260 °C y se mantiene a esta temperatura durante 16 horas.

Una vez finalizada la reacción de polimerización, se crean 125 g de un polvo oscuro. El material reaccionado se disuelve en 230 g de agua y se calienta a 100 °C durante 30 minutos.

10 El polvo se disuelve dando una solución verde oscuro. Una vez que el polvo se disuelve, crea una solución verde oscuro.

El colorante líquido obtenido tiene afinidad por el material celulósico, y puede teñir el algodón de acuerdo con el método del Ejemplo 1b, lo que da un color marrón oscuro intenso, pero más anaranjado que cuando se usaron cáscaras de nuez como materia prima de biomasa.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la fabricación de colorantes que comprende las etapas de
  - (i) Proporcionar una biomasa vegetal;
  - 5 (ii) Pretratar dicha biomasa vegetal con un medio alcalino acuoso y / o con un compuesto amino o poliamino, a temperaturas elevadas;
  - (iii) Mezclar la biomasa vegetal pretratada con un agente de sulfuración seleccionado del grupo que consiste en azufre, sulfuro, polisulfuro y una combinación de los mismos;
  - (iv) Calentar dicha mezcla a una temperatura de entre 120 y 350 °C durante al menos 2 horas;
  - 10 (v) Disolver la mezcla obtenida en la etapa (iv) en medio acuoso y opcionalmente eliminar las partículas sólidas no disueltas.
2. El proceso según la reivindicación 1, en el que la biomasa vegetal es un producto vegetal de actividades de cultivos forestales o agrícolas o de fuentes marinas.
3. El proceso según las reivindicaciones 1 o 2, en el que la biomasa vegetal se selecciona del grupo que consiste
  - 15 en productos vegetales que contienen de aproximadamente 3 al 50% en peso, basado en masa seca, de lignina, productos vegetales que contienen de aproximadamente 5 al 50% en peso, basado en masa seca, de fenoles y polifenoles, una mezcla de estos productos vegetales, y plantas marinas.
4. El proceso 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 alcalino que tiene un pH superior a 9.
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa (ii) la cantidad en peso entre
  - 20 la biomasa y el medio acuoso alcalino es de 1:10 a 10:1.
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que en la etapa (ii), los compuestos amino o poliamino se seleccionan del grupo que consiste en monoalquilaminas, monoalquilamino alcoholes, etilendiamina, propilendiaminas, butilendiaminas, alquilendiaminas C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, urea, guanidina, diciandiamida, di(alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) triaminas y tri(alquileo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) tetraminas.
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que La temperatura del pretratamiento es de
  - 25 entre 40 y 200 °C.
8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la duración del pretratamiento es de entre 1 y 48 horas.
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la cantidad relativa en peso entre el
  - 30 agente de sulfuración y la biomasa vegetal pretratada, calculada en peso seco, es de entre 1:10 a 10:1.
10. Una solución acuosa de un colorante preparada mediante el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. La solución según la reivindicación 10, que contiene sulfuro libre en una cantidad inferior al 3% en peso, basado en el peso total de la solución acuosa.
12. El uso de una solución acuosa según las reivindicaciones 10 o 11 para la tinción de un material de celulosa
  - 35 o material que contiene celulosa.
13. Un material de celulosa o un material que contiene celulosa teñido con una solución acuosa de colorante según las reivindicaciones 10 o 11.
14. El material de celulosa o el material que contiene celulosa según la reivindicación 13, que es un material textil
  - 40 de algodón.
15. El material de celulosa según la reivindicación 14, en el que el material textil de algodón es tela vaquera, teñido en tonos marrón o verde oliva y en el que la biomasa vegetal proviene de cáscaras de frutos secos, huesos de fruta o café molido.