

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 978 880**

51 Int. Cl.:

D01F 2/02 (2006.01)

C08B 1/00 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

D01F 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2014 PCT/FI2014/050238**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14162062**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2014 E 14722247 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2024 EP 2981641**

54 Título: **Procedimiento para la producción de artículos conformados de celulosa**

30 Prioridad:

04.04.2013 US 201361808415 P
20.12.2013 FI 20136311

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2024

73 Titular/es:

AALTO UNIVERSITY FOUNDATION SR (100.0%)
P.O. Box 11000
00076 Aalto, FI

72 Inventor/es:

MICHUD, ANNE;
KING, ALISTAIR;
PARVIAINEN, ARNO;
SIXTA, HERBERT;
HAURU, LAURI;
HUMMEL, MICHAEL y
KILPELÄINEN, ILKKA

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 978 880 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

Procedimiento para la producción de artículos conformados de celulosa

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a la producción de artículos conformados. Más particularmente, la presente invención se refiere a un método de fabricación de artículos conformados a base de celulosa según el preámbulo de la reivindicación 1. La invención también se refiere a artículos conformados a base de celulosa y a su uso. Aún más esta invención se refiere a una disolución de un material lignocelulósico disuelto en un líquido iónico destilable tal como se define en el preámbulo de la reivindicación 21.

Antecedentes

15 El mercado para productos de celulosa es boyante, con una demanda creciente de fibras en Asia. El mercado de materiales textiles contiene tanto materiales textiles de ropa (vestuario) convencionales, así como los materiales textiles técnicos cada vez más importantes, que se usan principalmente por su rendimiento o características funcionales en lugar de por su estética, o se usan para aplicaciones no para consumidores (es decir, industriales). El mercado de material textil para ropa se basa de manera predominante (80 %) en el uso de materias primas de algodón o poliéster, teniendo ambos efectos cuestionables sobre el medio ambiente.

La producción de algodón requiere mucha agua, fertilizantes y pesticidas artificiales. A pesar de la falta de sostenibilidad del algodón, los consumidores aprecian las propiedades del producto ya que tienen una buena sensación al tacto ("sensación cercana a la piel buena").

25 El consumo de materiales textiles técnicos está creciendo cuatro veces más rápido que para la ropa, en cuanto tanto a valor como a volumen. El valor de mercado para los materiales textiles técnicos alcanzó una facturación global de 100.000 millones de euros en 2011 y está aumentando rápidamente, especialmente en Asia. De esto, sólo el 6 % es viscosa, u otros productos celulósicos a base de madera. Entre 1995 y 2005, el consumo mundial de materiales textiles técnicos ha crecido un 41 %. Aproximadamente una cuarta parte de la materia prima usada en los materiales textiles técnicos son fibras de base natural (algodón, pasta de madera), representando 3,8 millones de toneladas en el año 2005. El mercado global de materiales textiles no tejidos fue de 7,05 millones de toneladas correspondientes a un valor de mercado de aproximadamente 19.800 millones de euros en 2010, con un aumento estimado de 10 millones de toneladas en 2016. El crecimiento promedio (2010-2015) para todos los materiales textiles no tejidos y materiales textiles no tejidos sostenibles es del 8,5 % y el 12,7 %, respectivamente, pero en determinados sectores el crecimiento puede superar el 25 % por año. Se espera que el crecimiento se acelere adicionalmente por las propiedades mejoradas de los materiales sostenibles. Los principales segmentos del mercado en cuanto a volumen para materiales textiles no tejidos son la higiene (31,8 %), la construcción (18,5 %), toallitas húmedas (15,4 %) y la filtración (4,0 %).

40 Actualmente, aproximadamente tres cuartas partes de la producción global de fibras celulósicas artificiales se basan en el procedimiento de la viscosa. (1) Sin embargo, desde un punto de vista medioambiental es cuestionables si la técnica de la viscosa debe fomentarse adicionalmente. La utilización de grandes cantidades de CS₂ y sosa cáustica da como resultado subproductos peligrosos, tales como óxidos, sulfuros y otros gases de azufre, con azufre reducido, que pueden provocar una grave agresión para el medioambiente. Además, una cantidad sustancial de sulfato de sodio, generado a través de la neutralización de ácido sulfúrico, mediante hidróxido de sodio, está presente en el agua de desecho.

50 Alternativamente, el denominado procedimiento Lyocell puede convertir pastas, mediante disolución directa en N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) monohidratado, en productos de valor añadido. Las primeras patentes sobre la fabricación de fibras de Lyocell fueron presentadas por American Enka/Akzona Inc (documento US 4.246.221), posteriormente por Courtaulds y Lenzing AG (documentos EP 0 490 870, EP 0 490 870). La pasta de madera se disuelve en una disolución de NMMO monohidratado caliente y al contrario que el procedimiento de la viscosa, la disolución a hilar no se extruye directamente en el medio de coagulación (hilatura en húmedo) sino que se hace pasar a través de un intersticio y permanece como filamento líquido durante un periodo corto de tiempo. Al estirar la fibra, antes y en la zona de coagulación, se obtiene la alta resistencia a la tracción característica de las fibras de Lyocell, la cual, al contrario que las fibras de viscosa, permanece alta incluso en condiciones en húmedo (2).

60 Sin embargo, la versatilidad del procedimiento de Lyocell está limitada por determinadas propiedades intrínsecas del NMMO dando como resultado su peculiar estructura. El resto N-O impide la implementación de agentes activos redox mientras que la estructura de éter cíclico es propensa a las denominadas reacciones de fuga térmica (posiblemente también debido a la funcionalidad N-óxido) necesitando estabilizadores apropiados (3, 4).

65 Los líquidos iónicos podrían ofrecer una posibilidad de evitar estos problemas (5).

El documento WO 2011/161326 A2 describe disoluciones que contienen celulosa y un líquido iónico, y un

método de disolver materiales lignocelulósicos en el que el material lignocelulósico se pone en contacto con un líquido iónico formado por un ácido conjugado derivado de una base fuerte de amidina o guanidina orgánica y un ácido más débil.

5 El documento WO 2008/043837 A1 describe una composición líquida que comprende un líquido iónico y un polímero, tal como celulosa. Los cationes del líquido iónico se derivan bases de amidina policíclica. También se da a conocer un método de aislar celulosa a partir de fuentes que contienen celulosa usando un líquido iónico de este tipo.

10 El documento JP 2011074113 (A) describe un método de producción de un éster mixto de celulosa usando agentes de esterificación en una mezcla que comprende celulosa y un líquido iónico.

El documento WO 03/029329 A2 reivindica la disolución y posibilidad de regeneración de celulosa en una variedad de líquidos iónicos. Los documentos DE 102005017715 A1 y WO 2006/108861 A2, y WO 2011/161326
15 A2 describen la disolución de celulosa en diversos líquidos iónicos y mezclas de los mismos con bases de amina, respectivamente. En el documento WO 2007/101812 A1 se demuestra la degradación homogénea intencionada de celulosa en líquidos iónicos. Pueden hallarse detalles con referencia a la hilatura de fibras a partir de disoluciones de líquidos iónicos en los documentos DE 102004031025 B3, WO 2007/128268 A2 y WO
20 2009/118262 A1.

Los disolventes descritos en los documentos de patente mencionados son principalmente haluros y carboxilatos a base de imidazolio. Los haluros se caracterizan por una corrosividad pronunciada hacia equipos de procesamiento metálicos, mientras que los carboxilatos y, en particular, el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, muestran propiedades viscoelásticas inferiores para una hilatura de fibras.
25

Sumario de la invención

Problema técnico

30 Es un objeto de la presente invención proporcionar un método mejorado para la fabricación de artículos conformados a base de celulosa, especialmente fibras y películas, donde la materia prima lignocelulósica, normalmente una pasta química, disuelve rápidamente en el disolvente, y en el que la disolución puede hilarse fácilmente para dar artículos mediante un método de hilatura, tal como una hilatura en intersticio, una hilatura en húmedo o un método de hilatura por chorro seco.

35 Otro objeto es lograr fibras que tengan propiedades de resistencia mecánica comparables a o incluso mejores que las fibras comerciales.

40 Particularmente otro objeto es proporcionar un método en el que la hilatura puede llevarse a cabo a una temperatura relativamente baja, es decir, a 100 °C o por debajo, aunque la disolución a hilar sea sólida o muy viscosa a temperatura ambiente.

45 Un objeto adicional es lograr una disolución a hilar (disolución de hilatura) que sea estable y fácil de manipular y almacenar a temperatura ambiente.

Un objeto adicional es proporcionar un método con una degradación despreciable de los polisacáridos en la materia prima lignocelulósica y con una contaminación de las aguas despreciable debido a productos de degradación, especialmente una DQO despreciable.

50 Un objeto adicional es proporcionar un método en el que también puede usarse lignina como materia prima además de la materia prima lignocelulósica y se reducen de ese modo los costes.

Solución al problema

55 La presente invención se refiere a un método para la fabricación de un artículo conformado a base de celulosa, tal como una fibra o una película, sometiendo una disolución que comprende un material lignocelulósico disuelto en un líquido iónico destilable a un método de hilatura, particularmente un método de hilatura en intersticio, hilatura en húmedo o hilatura en húmedo por chorro seco. Según esta invención, tal como se define en la reivindicación 1, el líquido iónico es un líquido iónico a base de diazabicyclononeno (DBN).

60 En aspectos adicionales, la invención se refiere a una disolución que comprende un material lignocelulósico disuelto en un líquido iónico destilable, adecuado para su uso en un método para la fabricación de un artículo conformado a base de celulosa tal como se define en la reivindicación 9.

Efectos ventajosos de la invención

El método según la presente invención ofrece muchas ventajas sobre la técnica conocida. Los presentes disolventes tienen la capacidad de disolver la materia prima, tal como pasta de madera, grasa. En algunas realizaciones, las disoluciones son sólidas o presentan alta viscosidad a baja temperatura, pero una viscosidad relativamente baja a temperaturas moderadamente elevadas (hasta 100 °C) y, por tanto, funcionan bien en la hilatura de fibras.

En comparación con el procedimiento de Lyocell basado en NMMO: los líquidos iónicos a base de DBN muestran mejor poder de disolución, mayor estabilidad térmica y química, carecen de reacciones de fuga térmica y reducen el consumo de energía debido a una menor temperatura de hilatura. En comparación con otros líquidos iónicos conocidos, en particular con aquellos que no tienen haluros como aniones para evitar la corrosión: propiedades viscoelásticas más adecuadas para asegurar una alta estabilidad de hilatura, alto poder de disolución y capacidad de reciclaje a través de destilación a vacío.

Una ventaja adicional es el uso de un disolvente estable (en comparación con NMMO) que permite un procedimiento de hilatura estable para la fabricación de propiedades de fibra muy competitivas iguales y superiores al algodón e iguales a las fibras de Lyocell a base de NMMO.

A partir de la siguiente descripción de las realizaciones resultarán evidentes ventajas adicionales.

20 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra una comparación de parámetros reológicos clave de disoluciones de celulosa con NMMO y [DBNH][OAc];

25 la figura 2 muestra las propiedades de fibras hiladas con [DBNH][OAc] en función del estiramiento para una disolución al 13 % en peso de pasta Bahia en [DBNH][OAc];

la figura 3 muestra la tenacidad para fibras hiladas con [DBNH][OAc] en función de alargamiento para una disolución al 13 % en peso de pasta Bahia en [DBNH][OAc];

30 la figura 4 muestra las propiedades de fibras hiladas con [DBNH][OAc] y fibras hiladas con NMMOxH₂O en función del estiramiento para una disolución al 13 % en peso de pasta Bahia en [DBNH][OAc] o NMMOxH₂O;

la figura 5 muestra la tenacidad para fibras hiladas con [DBNH][OAc] o fibras hiladas con NMMOxH₂O en función del alargamiento para una disolución al 13 % en peso de pasta Bahia en [DBNH][OAc] o NMMOxH₂O;

la figura 6 muestra la tenacidad para fibras hiladas con [DBNH][OAc] y fibras de celulosa comerciales en función del alargamiento;

40 la figura 7 muestra la distribución de masa molar (SEC-MALLS) para la pasta, la disolución a hilar y la fibra;

la figura 8 muestra la distribución de masa molar para lignina de Kraft, Kraft con prehidrólisis de eucalipto (Euca-PHK) y una combinación de lignina de sosa-AQ al 15 % en peso con Euca-PHK al 85 % en peso;

45 la figura 9 muestra la tenacidad de las fibras en función del afinamiento de fibras para celulosa pura, y combinaciones de sosa-AQ lignina al 15 % en peso o al 20 % en peso con pasta Euca-PHK;

las figuras 10a y 10b muestran la razón de estiramiento frente a las propiedades de las fibras para las fibras según la presente invención (fibra AALTO) y fibras NMMO;

50 la figura 11 muestra curvas de tensión-deformación de fibras de celulosa regeneradas; y

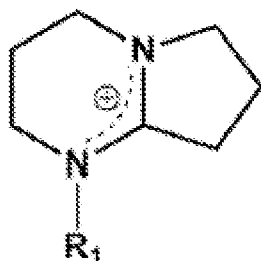
las figuras 12a y 12b muestran el efecto de la fuente de la pasta sobre las propiedades de las fibras.

55 Descripción de las realizaciones

No se ha descrito anteriormente el uso de líquidos iónicos a base de DBN como disolventes para material lignocelulósico para disoluciones a hilar. Estos disolventes se caracterizan por su capacidad para disolver la pasta de madera rápidamente. Las disoluciones resultantes son sólidas o tienen alta viscosidad a bajas temperaturas, pero una viscosidad relativamente baja a temperaturas moderadamente elevadas (≤ 100 °C) y, por tanto, funcionan muy bien en la hilatura de fibras.

60 Según una realización preferida, el líquido iónico a base de DBN comprende un catión a base de DBN con un residuo R, que se selecciona del grupo que consiste en alquilo lineal o ramificado, normalmente alquilo C₁-C₆, alcoxilo, alcoxilquilo, arilo e hidrógeno, y un anión que confiere una alta basicidad, en cuanto al parámetro Kamlet-Taft beta (β).

El líquido iónico a base de DBN de la invención comprende un catión 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-enio de fórmula (I)



(I)

5

en la que

10 R₁ se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo C₁-C₆ lineal y ramificado, alcoxilo C₁-C₆, alcoxialquilo C₁-C₁₀ y arilo C₆-18, que opcionalmente están sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de hidroxilo y halógeno,

y

15 un anión seleccionado de haluros, tales como fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro; pseudohaluros, tales como cianuro, tiocianuro y cianato; un carboxilato, preferiblemente formiato, acetato, propionato o butirato; un sulfito de alquilo, un sulfato de alquilo, un fosfito de dialquilo, un fosfato de dialquilo, fosfonitos de dialquilo y un fosfonato de dialquilo.

20 Más preferiblemente, el líquido iónico a base de DBN tiene un catión 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-enio de fórmula (I) anterior, donde R₁ es H, y el anión es un anión carboxilato, preferiblemente formiato, acetato, propionato o butirato.

Los líquidos iónicos a base de DBN más preferidos son [DBNH][CO₂Et] y [DBNH][OAc].

25

El material lignocelulósico es normalmente una pasta química, mecánica o mecánico-química producida de una madera o una fuente no maderera, preferiblemente una pasta química blanqueada o no blanqueada, producida mediante un procedimiento de fabricación de pasta conocido, tales como Kraft, Kraft con prehidrólisis, sosa-antraquinona (AQ), sulfito, organosolv, sulfito alcalino-antraquinona-metanol (ASAM), sulfito alcalino-antraquinona (ASA) y monoetanolamina (MEA), lo más preferiblemente una pasta para disolver blanqueada.

30

En una realización preferida, la disolución compuesta adicionalmente por una lignina o una pasta que contiene lignina.

35 La lignina se deriva de un procedimiento de fabricación de pasta, preferiblemente lignina de álcali, lignina de Kraft, lignina de sosa-AQ, lignosulfonato, tiolignina, lignina de organosolv, lignina de ASAM o lignina extraída con líquido iónico (ILL).

40 La disolución del material lignocelulósico, opcionalmente en combinación con lignina, disuelto en el líquido iónico a base de DBN destilable, se conforma preferiblemente para dar una fibra o película

- extruyendo la disolución a través de una boquilla de hilatura, por ejemplo, una hilera en un intersticio,

45 - conformándola como un filamento o una película mediante extensión de la película o el filamento mientras todavía está en disolución para orientar las moléculas, y

- después de hacerse pasar a través del intersticio, las fibras o la película se estiran a través de un baño de hilatura que contiene agua, donde se regenera la celulosa.

50 Preferiblemente, la disolución de hilatura tiene una viscosidad de cizalladura cero entre 5.000 y 70.000 Pa·s, preferentemente 30.000 Pa·s, en condiciones de hilatura.

El disolvente extraído de la disolución se purifica preferiblemente mediante destilación a vacío.

55 La fibra de celulosa producida mediante este método tiene una tenacidad en seco > 35 cN/tex y una tenacidad

en húmedo y en seco > 0,80, preferiblemente una tenacidad en seco ≥ 40 cN/tex o incluso ≥ 45 cN/tex, y una tenacidad en húmedo y en seco $\geq 0,90$.

5 Los polisacáridos presentes en la pasta lignocelulósica usada como materia prima no experimentan o experimentan una degradación despreciable durante el procedimiento.

El procedimiento provoca una contaminación de las aguas despreciable debido a los productos de degradación, especialmente una DQO despreciable.

10 Los líquidos iónicos a base de DBN, en particular los carboxilatos [DBNH] muestran propiedades de solubilidad y capacidad de hilatura superiores. La pasta se disuelve extremadamente rápido a temperaturas moderadas con únicamente agitación suave. Al contrario que NMMO, no hay que evaporar el agua de una mezcla de disolvente-agua, sino que la pasta se disuelve directamente en el líquido iónico. Esto acelera la etapa de preparación sustancialmente. La disolución resultante muestra similar propiedades viscoelásticas similares que las disoluciones con NMMO, pero ya a temperaturas menores y, por tanto, se consume menos energía cuando se procesa (figura 1). La estabilidad del filamento en el procedimiento de hilatura de fibras es excelente. Pueden lograrse razones de estiramiento altas >10. Las fibras resultantes son similares o ligeramente superiores a las fibras comerciales en cuanto a propiedades de resistencia mecánica (Tabla 1).

20 Tabla 1. Propiedades de fibras textiles comerciales (2) y fibras hiladas a partir de [DBNH] [OAc]

	Viscosa	Modal	NMMO Tencell	[DBNH][OAc]
Título [dtex]	1,4	1,3	1,3	1,9
Cond. de tenacidad [cN/dtex]	23,9	33,1	40,2	45,7
Cond. de alargamiento [%]	20,1	13,5	13,0	9,2
Tenacidad en húmedo [cN/dtex]	12,5	18,4	37,5	41,9
Alargamiento en húmedo [%]	22,0	14,1	18,4	11,3

La tabla 1 muestra que las fibras hiladas a partir de [DBNH][OAc] muestran propiedades de resistencia mecánica incluso mejores que las fibras comerciales.

25 Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran la invención.

Ejemplo 1: Preparación de la disolución a hilar

30 Se mezcla pasta al 5 - 20 % en peso (preferentemente el 10-15 % en peso) en el líquido iónico a base de DBN destilable [DBNH][OAc] puro y se transfiere la suspensión a un sistema de amasadora vertical (o un agitador a una escala más pequeña). La disolución avanza rápido (en el plazo de periodos de tiempo de 0,5 - 3 h) a bajas revoluciones (10 rpm) y temperatura moderada (60 °C-100 °C). La disolución resultante puede filtrarse por medio de una filtración a presión, equipada con un filtro de metal-fieltro (afinamiento absoluto de 5 μm) y se desgasifica en un entorno a vacío caliente. Sin embargo, no se requieren necesariamente esas dos etapas.

40 Luego se transforma la disolución a hilar en estado líquido y caliente en el cilindro de la unidad de hilatura con pistón. Las condiciones de hilatura se resumen en el ejemplo 2 a continuación. Se lavaron las fibras y se secaron en línea por medio de un baño de lavado y canal de secado, respectivamente.

Naturalmente, también es posible para transferir la disolución a hilar como piezas sólidas a temperatura ambiente al cilindro de la unidad de hilatura con pistón.

Ejemplo 2: Hilatura de disoluciones a hilar a base de DBN

45 Se hila la disolución a hilar (pasta de Kraft con prehidrólisis de eucalipto al 13 % en peso en [DBNH][OAc]) preparada tal como se describió en el ejemplo 1 a través de una hilera de múltiples filamentos (18 orificios, diámetro capilar de 100 μm) a 80 °C con una velocidad de extrusión de 0,8 ml/min. Se varió de manera sistemática la velocidad de rebobinado para ajustar razones de estiramiento diferentes. Temperatura del baño de coagulación: 14-18 °C; el baño de lavado 50 °C, y el canal de secado 80 °C. Un parámetro adicional y las propiedades de las fibras resultantes se proporcionan en la tabla 2 y la figura 2. Los filamentos presentaban una excelente estabilidad de hilatura a lo largo de todo el intervalo investigado.

Tabla 2. Parámetro de hilatura y propiedades de las fibras (rodillo estrador 1: toma de filamentos después del baño de coagulación, rodillo estrador 2: después del baño de lavado, rodillos estradores 3+4: después del canal de secado).

		Ensayo de tracción																
		Condicionado						En húmedo										
rodillo estrador	rodillo estrador	Título		Fuerza		Alarg.		Tenac.		Título		Fuerza		Alarg.		Tenac.		
		2	3	dtex	+/-	cN	+/-	%	+/-	cN/tex	+/-	dtex	+/-	cN	+/-	%	+/-	cN/tex
7	8	8,2	8,2	13,85	1,61	40,86	2,64	6,58	1,00	29,70	2,32	13,53	0,99	29,45	2,61	10,81	2,05	21,91
10,9	11,7	12	12	9,02	0,70	34,64	2,30	8,37	1,00	38,57	3,12	8,88	0,87	23,47	2,49	10,64	1,49	26,46
15	15,7	16	16	7,60	0,96	28,38	2,64	10,03	1,19	37,49	2,01	9,09	1,37	22,45	2,49	13,47	1,50	24,92
20,7	21,6	22	22	5,75	0,72	21,25	2,10	7,14	1,05	37,10	1,54	5,40	0,55	16,56	1,61	11,00	1,08	30,78
25,4	26,5	27	27	4,31	0,47	17,34	1,96	7,01	1,37	40,33	2,53	4,14	0,44	12,46	1,58	8,13	1,53	30,21
31	31,8	32	32	4,28	0,75	17,20	2,00	8,54	0,69	40,76	3,96	4,00	0,48	12,53	1,93	10,86	2,04	31,38
37,1	37,8	38	38	3,59	0,36	14,41	1,11	8,40	1,02	40,37	2,96	3,09	0,39	10,26	1,31	10,90	1,26	33,49
43,3	43,8	44	44	2,64	0,30	11,49	1,23	7,67	1,36	43,56	1,75	3,09	0,52	10,00	1,98	11,10	1,82	32,26
60	-	-	-	1,91	0,32	9,02	1,71	9,46	1,08	47,14	4,17	1,94	0,20	7,97	0,78	12,09	0,53	41,26

Ejemplo 3: Fibras a partir de combinaciones de lignina y celulosa

5 Se mezcló lignina de fuentes comerciales (lignina de Kraft) con pasta de eucalipto comercial (Kraft con prehidrólisis, PHK) en razones hasta 20:80 y se disolvió en [DBNH][OAc] para proporcionar una concentración del 13 % en peso. Se ajustó la temperatura de hilatura de manera que la viscosidad de cizalladura cero era de entre 20000 y 30000 Pa·s. Se logró la regeneración de fibras en agua a una temperatura de 10-20 °C, preferiblemente por debajo de 15 °C a través de un intersticio con una longitud fija de 10 mm.

10 Las propiedades de las fibras fabricadas a partir de las combinaciones de lignina/celulosa se muestran en las figuras 8 y 9.

La hilatura de estas disoluciones a hilar, según la presente invención, muestran importantes ventajas sobre las disoluciones a hilar a base de NMMO y [EMIM][OAc]. Esto puede observarse en la tabla 3 a continuación.

15 La tabla 3 muestra la reología de cizalladura de la disolución a hilar según esta invención, en comparación con las disoluciones a hilar a base de NMMO y [EMIM][OAc] conocidas

	Temperatura [°C]	Viscosidad η_0 [Pa·s]	ω [1/s]	G [Pa]
[DBNH][OAc] al 13 % en peso	80	21306	1,5	4100
NMMO al 13 % en peso	100	20000	3,0	4955
[EMIM][OAc] al 20 % en peso	95	20262	1,9	5000

20 Se eligió la temperatura de hilatura según las propiedades viscoelásticas de las disoluciones a hilar. [DBNH][OAc], incluso aunque es sólido a temperatura ambiente, muestra mucha menor viscosidad que las disoluciones a hilar con NMMO correspondientes. Por tanto, la temperatura de hilatura puede reducirse en 20 °C o más.

25 Las figuras 3-6 muestran que las fibras hiladas a partir de [DBNH][OAc] muestran propiedades de resistencia mecánica incluso mejores que las fibras comerciales.

La tabla 4 muestra las propiedades de las fibras hiladas a partir de diferentes concentraciones de la presente disolución a hilar a razones de estiramiento diferentes.

Tabla 4: Propiedades de las fibras hiladas a partir de diferentes concentraciones a razones de estiramiento diferentes.

Estiramiento	Concentración de pasta	condicionado					en húmedo				
		Título (dtex)	Fuerza (cN)	Alarg. (%)	Tenacidad (cN/tex)	Título (dtex)	Fuerza (cN)	Alarg. (%)	Tenacidad (cN/tex)		
53	13 %	3,44±0,29	13,73±1,18	8,83±0,91	40,03±2,86	3,48±0,34	11,38±1,02	11,70±0,78	32,81±3,04		
	15 %	4,27±0,31	19,51±2,26	10,05±1,37	45,62±3,07	3,64±0,20	16,43±1,39	13,53±0,97	45,21±3,01		
	17 %	4,15±0,46	22,34±2,98	10,38±1,02	53,83±2,94	3,85±0,50	17,27±2,35	12,20±0,76	44,99±3,75		
106	13 %	1,91±0,32	9,02±1,71	9,46±1,08	47,14±4,17	1,94±0,20	7,97±0,78	12,09±0,53	41,26±4,24		
	15 %	2,25±0,13	12,21±0,68	10,68±0,65	54,36±2,09	1,89±0,11	9,66±0,79	15,45±1,16	51,15±3,85		
	17 %	2,11±0,35	11,64±2,05	11,08±1,69	55,22±3,29	2,08±0,27	10,81±1,07	12,43±1,13	52,23±3,86		
14	17 %	1,73±0,20	9,53±0,82	9,72±1,24	55,45±3,44	1,49±0,17	7,22±0,71	11,56±0,92	48,50±3,28		
17,7	13 %	1,21±0,14	6,08±0,80	8,50±0,83	50,45±4,75	1,18±0,18	5,42±0,84	9,60±1,13	46,35±5,20		
	15 %	1,35±0,19	7,72±0,65	9,6±1,24	57,60±3,37	1,09±0,21	6,11±1,01	10,69±1,13	56,65±3,71		

5 A partir de la figura 7, que muestra la distribución de masa molar (SEC-MALLS) para la pasta, la disolución a hilar y la fibra, puede concluirse que no se ha producido básicamente despolimerización durante las etapas de disolución y procesamiento de fibras. Las desviaciones mostradas son provocadas probablemente por las variaciones en la medición. La degradación muy pequeña (véase la tabla 4 a continuación) podría reducirse adicionalmente mediante una temperatura de disolución reducida (85 °C). La temperatura de hilatura fue de 72 °C.

10 Tabla 4

kDa	PASTA	DISOLUCIÓN A HILAR	FIBRA
Mw	240,4	216,0	207,5
Mn	72,2	76,8	74,6
PDI	3,3	2,8	2,8

Las figuras 10a y 10b muestran la razón de estiramiento frente a las propiedades de las fibras para las fibras según la presente invención (fibra AALTO) y fibras NMMO.

15 La figura 11 muestra las curvas de tensión-deformación de fibras de celulosa regeneradas.

Las figuras 12a y 12b muestran el efecto de la fuente de la pasta sobre las propiedades de las fibras. Estas cuestiones también se muestran en la tabla 5 a continuación.

20 Tabla 5

	Procedimiento		Disolución a hilar	Título	RE	σ_c	ϵ_c	σ_w	ϵ_c	E
Madera	de pasta	Hemi.	pasta al % en peso	dtex		cN/tex	%	cN/tex	%	GPa
Eucalipto	PHK	2,6	13	1,2	17,7	50,5	8,5	46,4	11,5	26,5
Abedul	PHK	5,6	13	1,6	12,4	52,6	10,1	46,0	11,4	19,7
Abeto	AS	3,3	13	1,6	12,4	48,5	10,0	45,7	11,8	21,7
Pino	Kraft	15,1	13	1,7	10,6	48,4	11,0	41,3	11,2	25,1

25 Se observó una contaminación de las aguas nula o despreciable de los productos de degradación de pasta. Las mediciones no pudieron identificar ninguna DQO (demanda química de oxígeno) medible provocada por la degradación de hidratos de carbono. Por tanto, se supone que la DQO provocada por la degradación de hidratos de carbono es menor de 5 kg de DQO/t de pasta. Cuando se usa la misma pasta (pasta de PHK de eucalipto), las emisiones específicas de la pasta durante el procedimiento de la viscosa (disolución y degradación de la fracción soluble en álcalis) es de aproximadamente 40 kg/t de pasta.

30 **Aplicabilidad industrial**

Los artículos conformados a base de celulosa producidos mediante el método de esta invención pueden usarse como fibras textiles, fibras no tejidas de gama alta, fibras técnicas, películas para envasado con propiedades superiores que el celofán, pero comparables a las películas de polietileno, películas de barrera en baterías, membranas etc. Las fibras también pueden usarse como precursores de fibras de carbono.

Lista de referencias

Bibliografía de patentes

- 40 Documento WO 03/029329 A2
Documento DE 102005017715 A1
45 Documento WO 2006/108861 A2
Documento WO 2011/161326 A2
Documento WO 2007/101812 A1
50 Documento DE 102004031025 B3

Documento WO 2007/128268 A2

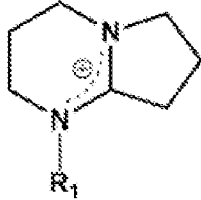
Documento WO 2009/118262 A1

5 **Bibliografía no de patentes**

1. Bywater, N. (2011) The global viscose fibre industry in the 21 st century - the first 10 years. Lenzinger Ber. 89:22-29.
- 10 2. Roder, T., Moosbauer, J., Kliba, G., Schlader, S., Zuckerstatter, G., Sixta, H. (2009) Comparative characterisation of man-made regenerated cellulose fibres. Lenzinger Ber. 87:98-105.
3. Buijtenhuijs, F.A., Abbas, M., Witteveen, A.J. (1986). The degradation and stabilization of cellulose dissolved in N-methylmorpholine N-oxide (NMMO). Papier (Darmstadt) 40:615-619.
- 15 4. Rosenau, Thomas; Potthast, Antje; Sixta, Herbert; Kosma, Paul (2001) The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process). Progress in Polymer Science 26(9): 1763—1837. 5. Swatloski, R.P., Spear, S.K., Holbrey, J.D., Rogers, R.D. (2002) Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. J. Am. Chem. Soc. 124:4974-4975.
- 20 5. Swatloski, R.P., Spear, S.K., Holbrey, J.D., Rogers, R.D. (2002) Dissolution of Cellose with Ionic Liquids. J Am. Chem. Soc. 124:4974-4975.

REIVINDICACIONES

1. Método de fabricación de un artículo conformado a base de celulosa sometiendo una disolución que comprende un material lignocelulósico disuelto en un líquido iónico destilable a un método de hilatura, caracterizado porque el líquido iónico es un líquido iónico a base de diazabiciclononeno (DBN), en el que el líquido iónico a base de DBN comprende un catión 1,5-diazabiciclo[4.3.0]non-5-enio de fórmula (I)



(I)

10 R₁ se selecciona del grupo de hidrógeno, grupos alquilo C₁-C₆ lineal y ramificado, alcoxilo C₁-C₆, alcoxialquilo C₁-C₁₀ y arilo C₆-C₁₈, que opcionalmente están sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de hidroxilo y halógeno,

15 un anión seleccionado de haluros, tales como fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro; pseudohaluros, tales como cianuro, tiocianuro y cianato; un carboxilato, preferiblemente formiato, acetato, propionato o butirato; un sulfito de alquilo, un sulfato de alquilo, un fosfito de dialquilo, un fosfato de dialquilo, un fosfonito de dialquilo y un fosfonato de dialquilo.

20 2. Método según la reivindicación 1, en el que el líquido iónico a base de DBN tiene un catión 1,5-diazabiciclo[4.3.0]non-5-enio de fórmula (I) en la reivindicación 1, donde R₁ es H, y un anión carboxilato, [DBNH][CO₂Et] o [DBNH][OAc].

25 3. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material lignocelulósico es una pasta química, mecánica o mecánico-química producida a partir de una madera o una fuente no maderera, preferiblemente una pasta química blanqueada o no blanqueada producida mediante fabricación de pasta conocida tal como Kraft, Kraft con prehidrólisis, sosa-AQ, sulfito, organosolv, ASAM, ASA y MEA, lo más preferiblemente una pasta para disolver blanqueada, o en el que el material lignocelulósico es un material de desecho tal como materiales textiles reciclados o papel de desecho tal como periódicos viejos.

30 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disolución comprende adicionalmente una lignina, opcionalmente en forma de pasta que contiene lignina, en el que la lignina se deriva de una pasta que contiene lignina, tal como la pasta de un procedimiento de fabricación de pasta química, seleccionándose dicha lignina preferiblemente del grupo de lignina de álcali, lignina de Kraft, lignina de sosa-AQ, lignosulfonato, tiolignina, lignina de organosolv, lignina de ASAM y lignina extraída con líquido iónico (ILL).

35 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una disolución que comprende un material lignocelulósico, particularmente una pasta química de celulosa o una pasta que contiene lignina y opcionalmente también una lignina, disuelto en un líquido iónico a base de DBN destilable

40 - se extruye a través de una boquilla de hilatura, por ejemplo, una hilera en un intersticio,
- se conforma como filamento o película extendiendo la película o el filamento mientras que todavía están en disolución para orientar las moléculas, y

45 - después de hacerse pasar a través del intersticio, las fibras o la película se estiran a través de un baño de hilatura que contiene agua, donde se regenera la celulosa.

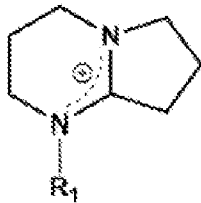
50 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la hilatura se lleva a cabo mediante una hilatura en intersticio, hilatura en húmedo o hilatura en húmedo por chorro seco, en el que la disolución de hilatura tiene una viscosidad de cizalladura cero entre 5.000 y 70.000 Pa·s, preferentemente 30.000 Pa·s, en condiciones de hilatura.

55 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fibra de celulosa producida tiene una tenacidad en seco > 35 cN/tex y una tenacidad en húmedo y en seco > 0,80, preferiblemente una tenacidad en seco ≥ 40 cN/tex o incluso ≥ 45 cN/tex, y una tenacidad en húmedo y en seco ≥ 0,90.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el artículo conformado es una fibra, y las fibras producidas son adecuadas para su uso en materiales textiles tejidos o no tejidos, con fines técnicos, o para

su uso como precursores de fibras de carbono.

9. Disolución que comprende un material lignocelulósico disuelto en un líquido iónico destilable, adecuada para su uso en un método para la fabricación de un artículo conformado a base de celulosa, tal como una fibra o una película, sometiendo dicha disolución a un método de hilatura, particularmente un método de hilatura en intersticio, hilatura en húmedo o hilatura en húmedo por chorro seco, caracterizada porque el líquido iónico es un líquido iónico a base de diazabicyclononeno (DBN), en la que el líquido iónico a base de DBN comprende un catión 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-enio de fórmula (I)



(I)

10

en la que

- 15 R₁ se selecciona del grupo que consiste en grupos hidrógeno, alquilo C₁-C₆ lineal y ramificado, alcoxilo C₁-C₆, alcoxialquilo C₁-C₁₀ y arilo C₆-C₁₈, que opcionalmente están sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de hidroxilo y halógeno, y

- 20 un anión seleccionado de haluros, tales como fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro; pseudohaluros, tales como cianuro, tiocianuro y cianato; un carboxilato, preferiblemente formiato, acetato, propionato o butirato; un sulfito de alquilo, un sulfato de alquilo, un fosfito de dialquilo, un fosfato de dialquilo, un fosfonito de dialquilo y un fosfonato de dialquilo.

10. Disolución según la reivindicación 9, en la que el líquido iónico a base de DBN tiene un catión 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-enio de fórmula (I) en la reivindicación 9, donde R₁ es H, y un anión carboxilato, tal como [DBNH][CO₂Et] o [DBNH][OAc].

11. Disolución según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en la que el material lignocelulósico es una pasta química, mecánica o mecánico-química producida a partir de una madera o una fuente no maderera, preferiblemente una pasta química blanqueada o no blanqueada producida mediante un método de fabricación de pasta conocido, tal como fabricación de pasta Kraft, Kraft con prehidrólisis, sosa-AQ, con sulfito, organosolv, ASAM, ASA o MEA, lo más preferiblemente el material lignocelulósico es una pasta para disolver blanqueada.

12. Disolución según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que la disolución comprende adicionalmente una lignina, en la que la lignina se deriva preferiblemente de un procedimiento de fabricación de pasta, y es lignina de álcali, lignina de Kraft, lignina de sosa-AQ, lignosulfonato, tiolignina, lignina de organosolv, lignina de ASAM o lignina extraída con líquido iónico (ILL).

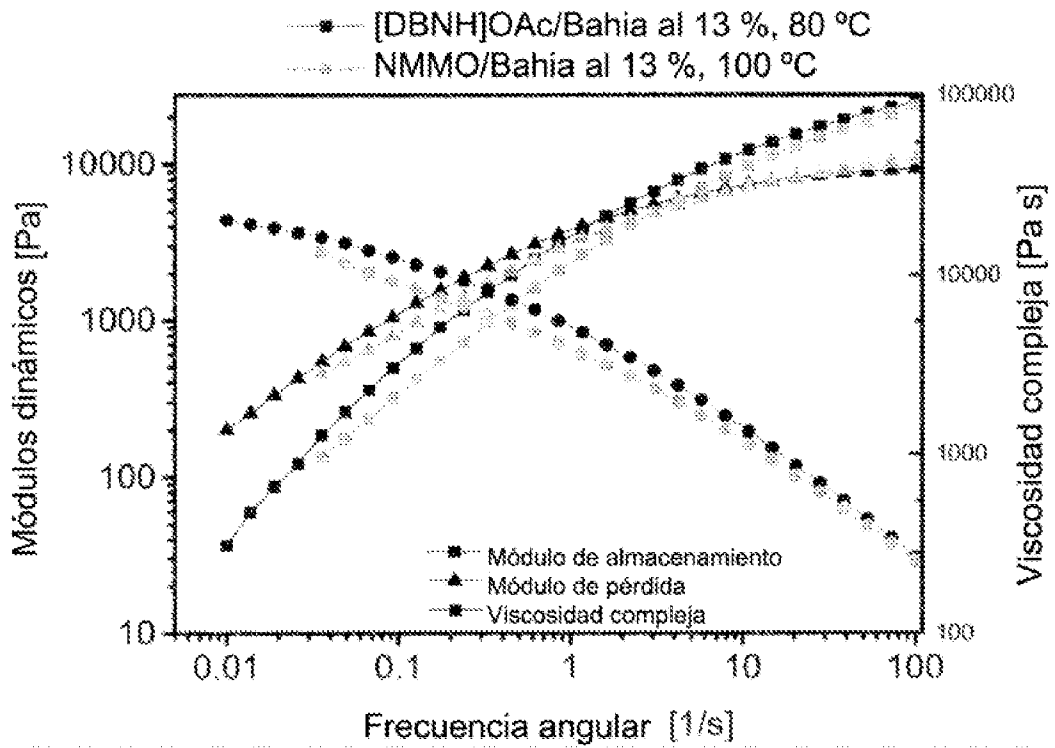


Fig. 1

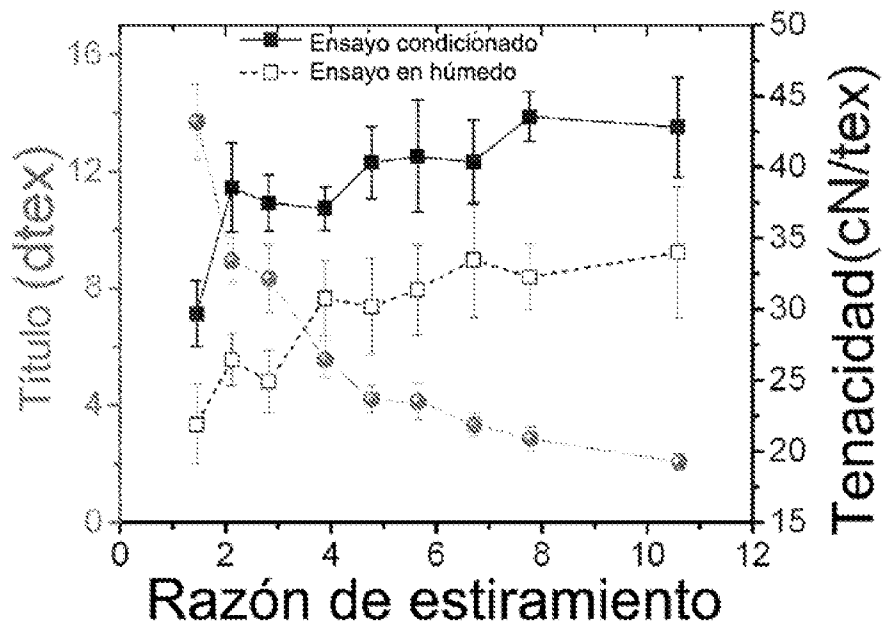


Fig. 2

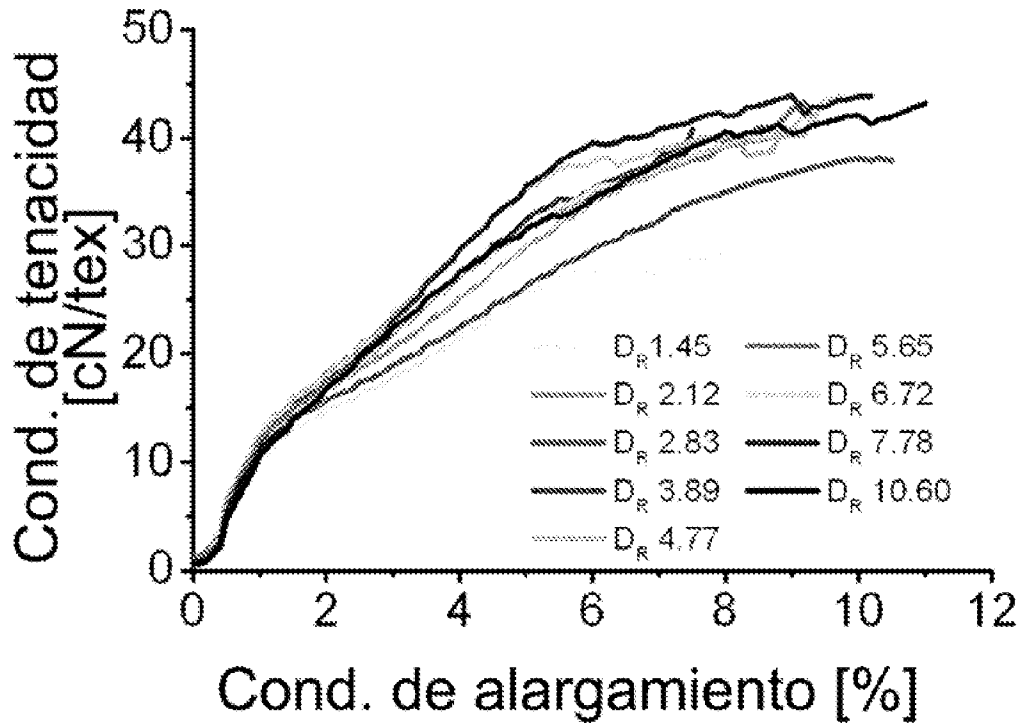


Fig. 3

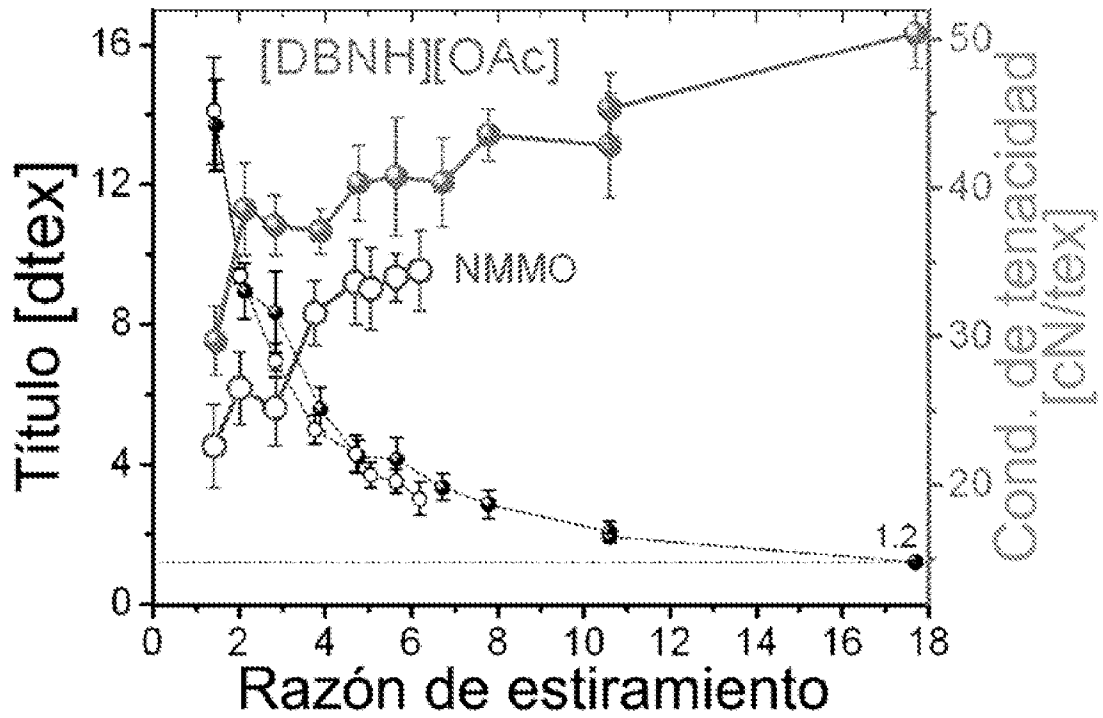


Fig. 4

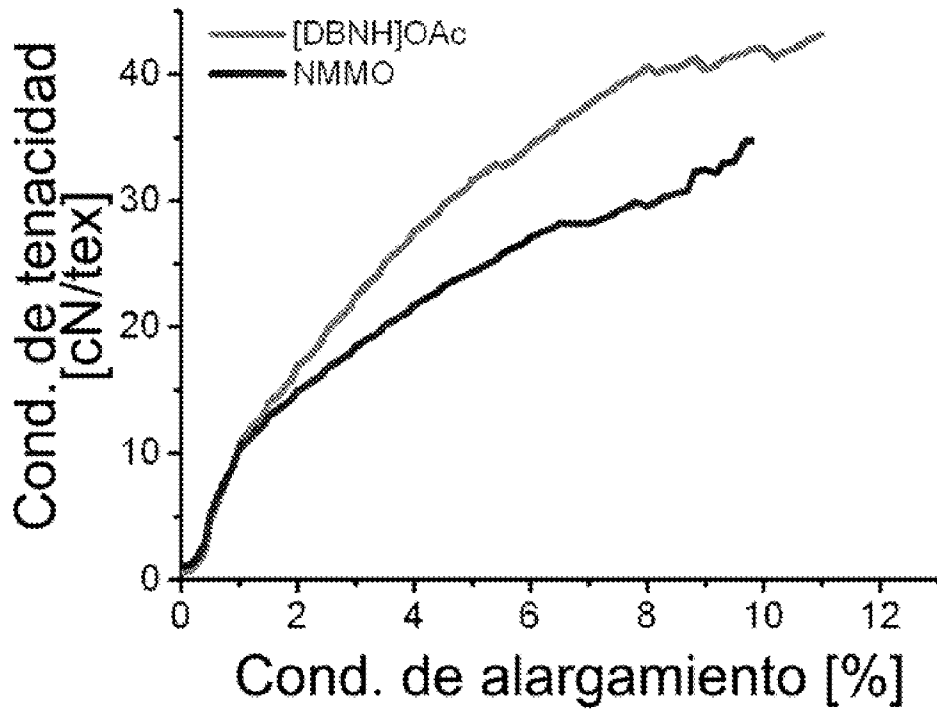


Fig. 5

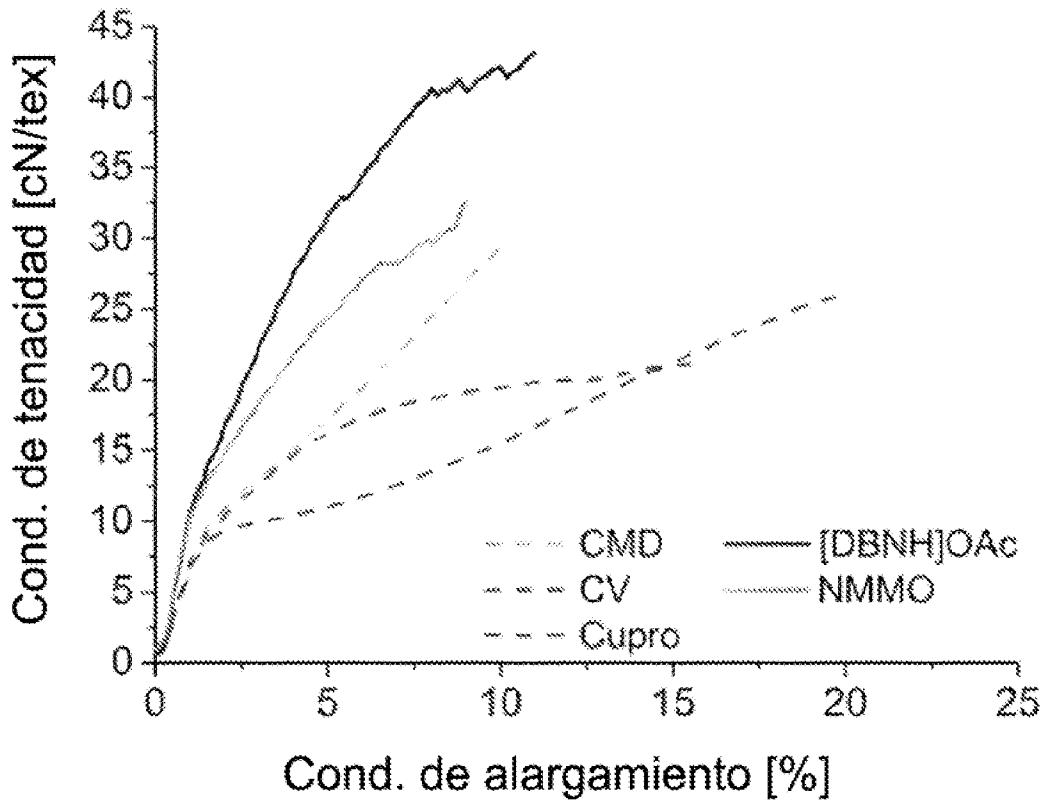


Fig. 6

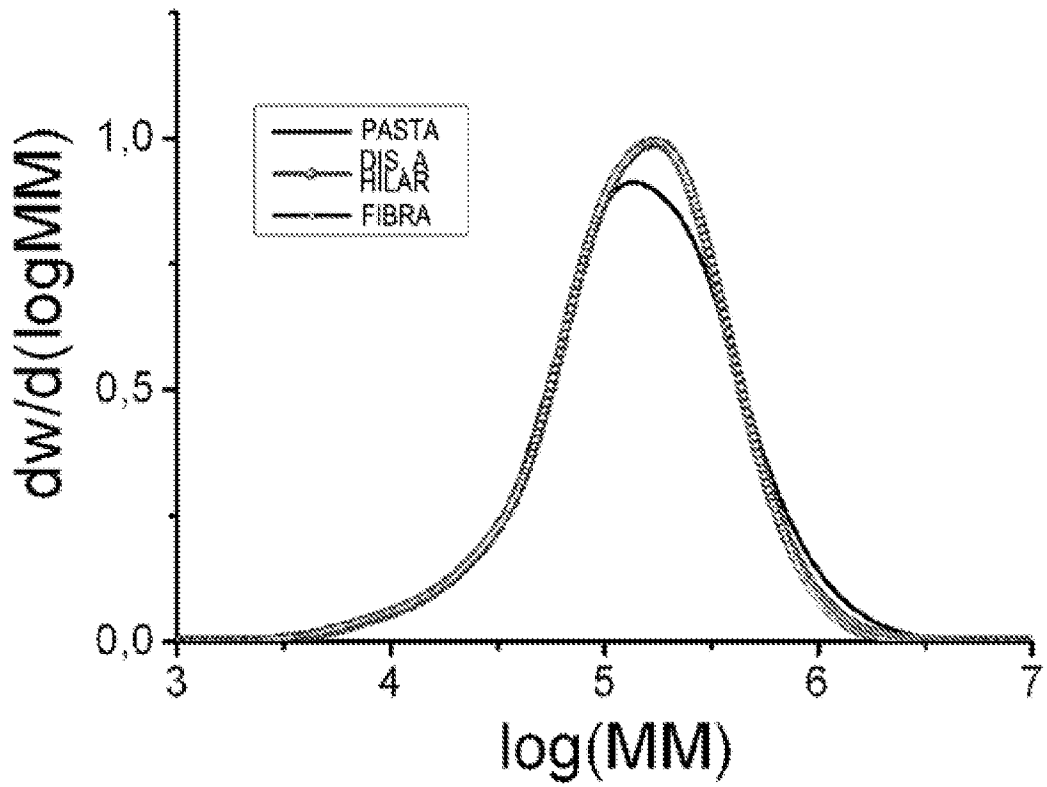


Fig. 7

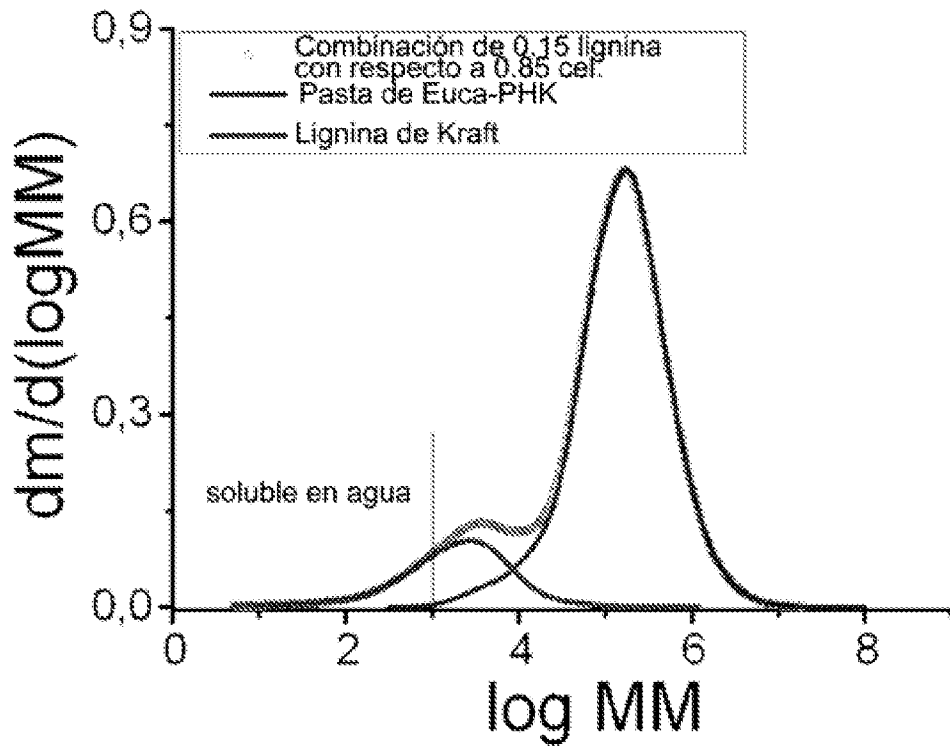


Fig. 8

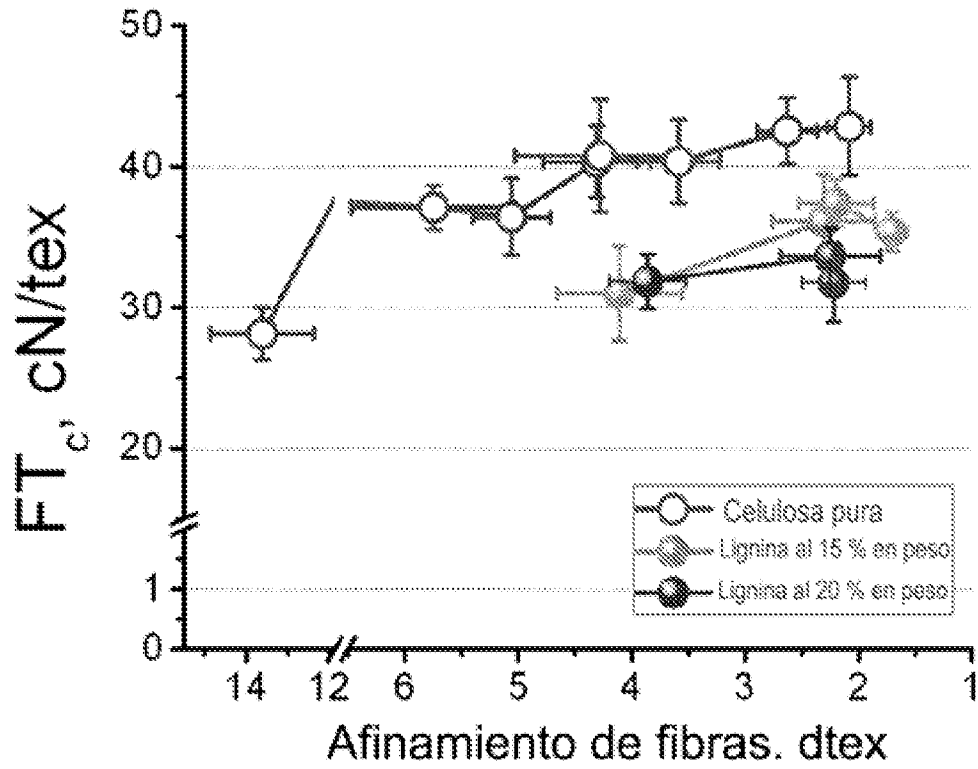


Fig. 9

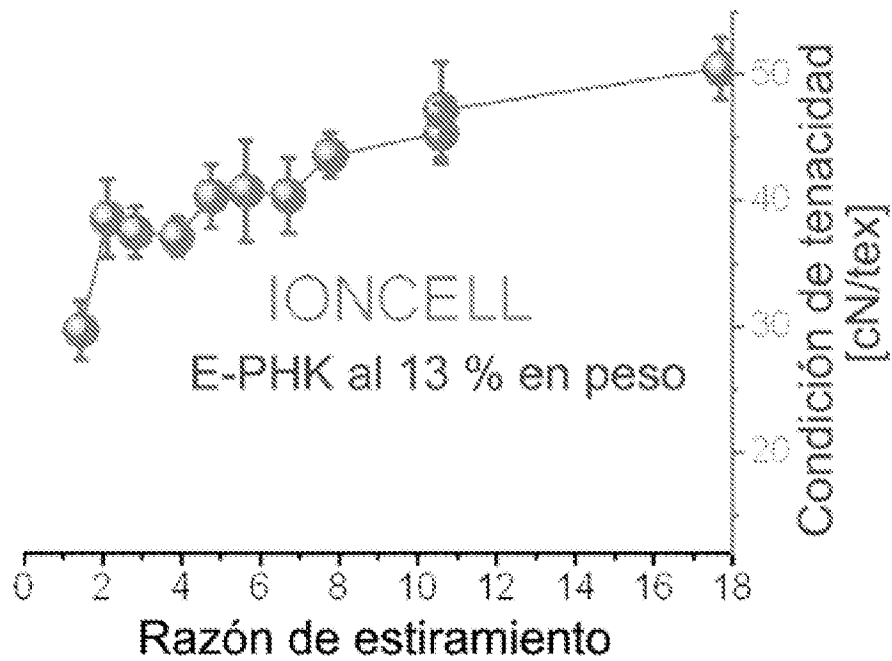


Fig. 10a

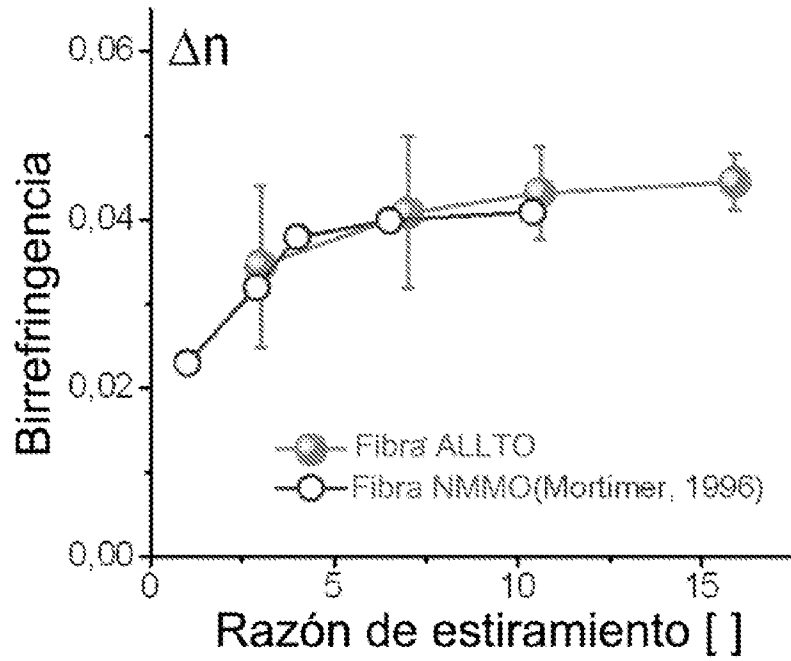


Fig. 10b

Curvas de tensión-deformación de fibras de celulosa regeneradas

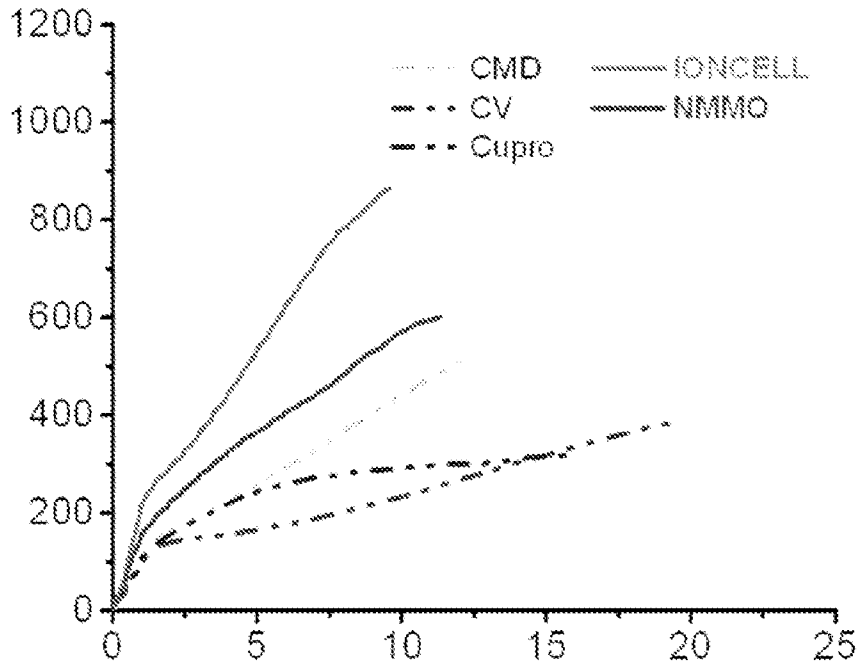


Fig. 11

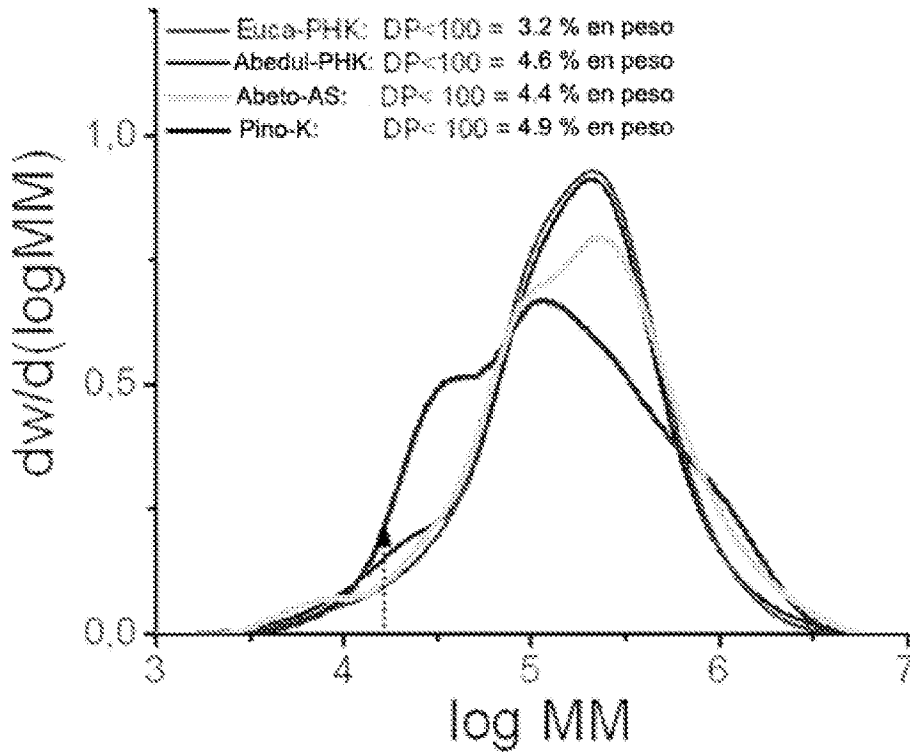


Fig. 12a

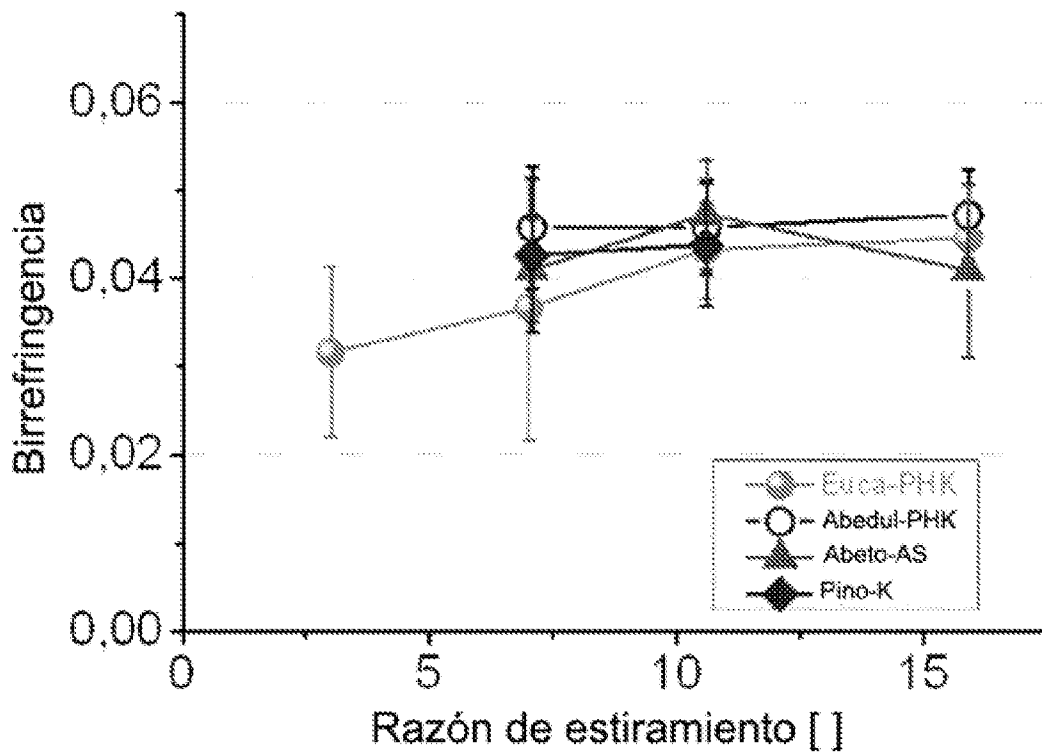


Fig. 12b