

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 97 394

REQUERENTE: Lenzing Aktiengesellschaft, austríaca, industrial e comercial, com sede em Werkstrasse, A-4860 Lenzing, Austria.

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE CELULOSE EM N-METILMORFOLINA-N-ÓXIDO E ÁGUA"

INVENTORES: Mag. Dr. Stephan ASTEGGER, Dipl.-Ing.Dr.
Dieter EICHINGER, Dipl.-Ing. Heinrich FIRGO
Dr., Gallus KIRCHGATTERER, Dipl.-Ing. Karin
WEINZIERL, Dipl.-Ing.Dr. Bernd WOLSCHNER e
Ing. Stefan ZIKELI.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

Austríaca, 20 de Abril de 1990, sob o n.º A 926/90.

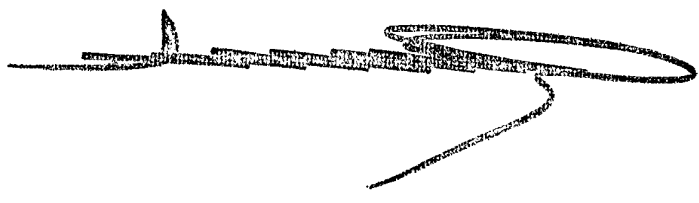


Descrição referente à patente de invenção de Lenzing Aktiengesellschaft, austríaca, industrial e comercial, com sede em Werkstrasse, A-4860 Lenzing, Austria, (inventores: Mag. Dr. Stephan ASTEGGER, Dipl.-Ing. Dr. Dieter EICHINGER, Dipl.-Ing. Heinrich FIRGO Dr., Galus KIRCHAGATTERER, Dipl.-Ing. Karin WEINZIERL, Dipl.-Ing. Dr. Bernd WOLSCHNER e Ing. Stefan ZIKELI, residentes na Austria) para, "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE CELULOSE EM N-METILMORFOLINA-N-ÓXIDO E ÁGUA".

DESCRIÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um solução de celulose em N-metil-morfolina-N-óxido e água, em que os três componentes são misturados uns com os outros, assim como a uma solução de celulose em N-metil-morfolina-N-óxido e água.

Um processo deste tipo é conhecido, por exemplo, por meio da patente de Invenção Norte-Americana US-



-4 196 282. Para determinar experimentalmente a concentração máxima de celulose, preparou-se, de acordo com a memória descritiva desta patente norte-americana, o sistema de três componentes sob a forma de uma mistura de substâncias e por elevação da temperatura, agitação e vaporização de água, preparou-se uma massa homogênea de fiação. Verificou-se nomeadamente que a concentração máxima de celulose diminui se a proporção de água aumenta, ou que, para uma dada concentração de celulose, existe uma conccentração máxima permissível de água. Se, durante a vaporização da água, a concentração de água baixa, de maneira que em qualquer momento a celulose solubiliza-se completamente. A partir das proporções em massa existentes em solução a partir deste instante obtém-se a respectiva proporção máxima de celulose com uma determinada proporção de água.

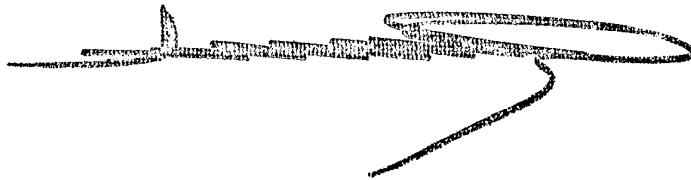
Por meio de grande número de ensaios em série, foi possível, de acordo com a citada memória descritiva da patente de invenção norte-americana, estabelecer as seguintes relações entre a proporção em massa ou a concentração da celulose (c_{Cel}) e a proporção em massa ou a concentração da água

$$c_{Cel} \leq 0,3469 - 1,695 c_{H_2O} \quad (I)$$

$$c_{Cel} \leq 0,3469 - 1,695 c_{H_2O} + 0,0081 \sqrt{1,65 + 0,1(100 c_{H_2O} - 12,76)^2} \quad (II)$$

Estas duas desigualdades estão representadas na Figura 5 da memória descritiva mencionadas, em que a curva A corresponde à desigualdade II e a curva B corresponde à desigualdade I.

Se a desigualdade I é satisfeita (então a desigualdade II é também automaticamente satisfeita), então dissolve-se com segurança a celulose no N-metil-morfolina-N-óxido (seguidamente designado por NMMO) e água. Se, no entanto, se sasatisfaz apenas a desigualdade II, e nem sempre a desigualdade I, então verifica-se apenas com certa probabilidade e não com se-




gurança a completa dissolução da celuloses.

Na mencionada memória descritiva da patente de invenção norte-americana, são também indicados outros limites para o teor de água e da celulose (curva C e D na Figura 5). Se, nomeadamente, o teor de água for demasiadamente pequeno a solução pode também cristalizar a muito altas temperaturas por indução provocada pelo corte. Uma tal solução deixa de poder ser trabalhada mesmo por posterior abaixamento da temperatura. Além disso, no caso de um pequeno teor da água, o sistema fica próximo dos limites de decomposição e de explosão do sistema NMMO-celulose. De acordo com as determinações de calorimetria de varrimento diferencial, o início da decomposição fica apenas maior do que 170° C. Para garantir a segurança do processo, a diferença para a temperatura inicial de decomposição deve ser o maior possível.

Na solução de celulose em NMMO e água, a água tem várias funções. Uma vantagem reside no facto de, numa mistura de NMMO e água, se dissolver mais celulose do que em NMMO puro. Desta forma, é possível realizar a extrusão da solução, por exemplo, para fiação de fios. O teor de água deve, em todos os casos, não ser demasiadamente elevado porque a elevação do teor de água diminui linearmente a concentração máxima de celulose (desigualdade I).

Se a solução for submetida a extrusão, então emprega-se uma solução aquosa de NMMO como agente de precipitação. O banho de precipitação pode ser concentrado numa instalação de concentração de produtos químicos e purificado e, em seguida, ser reciclado para a preparação da solução.

A rentabilidade total e a inocuidade para o meio ambiente do processo depende da maneira como se manipula o circuito acoplado NMMO/água. Se se conseguir substituir em parte o dissolvente muito caro NMMO por água na massa de fiação então podem realizar-se melhorias directas nos cursos do processo.



Se se utilizam soluções com um elevado teor de água na extrusão, então pode poupar-se além disso o banho de precipitação.

Com fundamento no que se referiu, a invenção tem como objectivo proporcionar um processo para a preparação de uma solução de celulose em NMMO e água com um elevado teor de água, de modo que a segurança do processo e a temperatura inicial de decomposição seja aumentada e por meio do qual se realizam economias no dissolvente e agente de precipitação dispendioso que tem de ser regenerado.

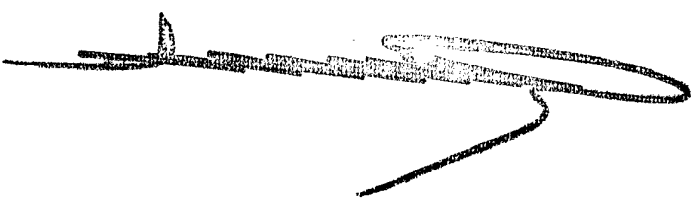
Este objectivo atinge-se de acordo com a presente invenção por meio de um processo do tipo acima mencionado, de acordo com o qual se submete a mistura a taxas de corte compreendidas entre $400 - 3.000 \text{ s}^{-1}$, de preferência, $500 - 800 \text{ s}^{-1}$, e a proporção em massa de celulose c_{Cel} e a proporção em massa de água $c_{\text{H}_2\text{O}}$ obedecem à seguinte condição

$$c_{\text{Cel}} > 0,3469 - 1,695 c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{III})$$

A Requerente descobriu surpreendentemente nomeadamente que essencialmente se dissolve mais celulose a uma determinada concentração de água se a mistura for submetida a elevadas taxas de corte. De facto, essa quantidade não depende principalmente da energia de agitação mas sim das taxas de corte conseguidas.

O NMMO empregado pode nesse caso ser tecnicamente purificado ou ser NMMO já posto em circulação (como se descreveu acima).

É conveniente que a temperatura, durante o tempo em que a mistura é submetida a elevadas taxas de corte, esteja compreendida entre 70 e 120°C , de preferência, igual a cerca de 100°C . A esta temperatura, a celulose dissolve-se de maneira especialmente boa e ainda suficientemente afastada da temperatura de decomposição do NMMO.



De preferência, adiciona-se a um dos componentes ou à mistura 0 a 1% de um agente estabilizador conhecido como ácido gálgico e os seus ésteres, especialmente éster de propilo do ácido gálgico, pirocatequina, ácido elágico, pirrogalhol, ácido oxálico, ácido fosfórico e hexametáfosfato de sódio. Estes estabilizadores inibem ou atenuam a decomposição do NMMO e a degradação da celulose.

A concentração máxima de celulose que se pode obter pelo processo de acordo com a presente invenção pode exprimir-se por meio da seguinte desigualdade

$$c_{\text{Cel}} \lesssim 0,58 - 2,23 c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{IV})$$

Deve também proteger-se, portanto, uma solução de celulose em N-metil-morfolina-N-óxido e água, desde que a proporção em massa de celulose, c_{Cel} , e a proporção em massa de água, $c_{\text{H}_2\text{O}}$, satisfaçam as seguintes condições

$$c_{\text{Cel}} > 0,3469 - 1,695 c_{\text{H}_2\text{O}} + 0,0081 \sqrt{1,65 + 0,1(100 c_{\text{H}_2\text{O}} - 12,76)^2} \quad (\text{V})$$

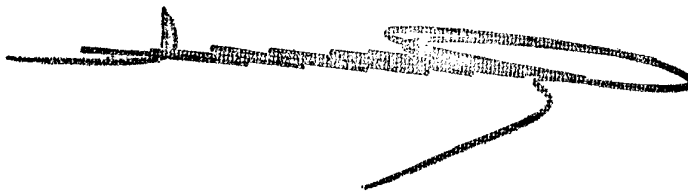
$$c_{\text{Cel}} \lesssim 0,58 - 2,23 c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{IV})$$

A requerente descobriu uma razão teórica para a desigualdade IV, muito embora não pretenda que a invenção seja restringida por essa teoria. A teoria é esclarecida por meio dos desenhos anexos. Neles, a Figura 1 representa a solubilidade máxima de celulose em função do teor de água;

a Figura 2 representa um diagrama de dois componentes para o sistema NMMO/H₂O;

a Figura 3 representa os resultados de uma análise da estrutura por meio de raios X de celotetrose e de NMMO anidro.

Sabe-se que o sistema NMMO/água não tem um eutético mas sim dois eutéticos (veja-se a Figura 2). Para a



dissolução da celulose era até agora apenas possível utilizar o eutético ao qual corresponde como base um mono-hidrato (MH). Surpreendentemente, é também possível utilizar o segundo eutético a 26% de água e a 74% de NMMO empregando maiores taxas de corte. O ponto de fusão deste eutético é igual a 36° C; corresponde à proporção molar de 1 mole de NMMO para 2,3 moles de água (NMMO-2,3-hidrato, DH).


O NMMO-2,3-hidrato é portanto vantajoso porque, na formação da solução, as moléculas de água podem ser trocadas por moléculas de celulose-OH. Assim, por exemplo, apresenta uma estrutura, por análise de raios X, correspondente a celotetrose e NMMO anidro (AF), que está ligado apenas a uma unidade de glucose.

(E.R.S. Maia, A. Peguy, S. Pérez, "Cellulose Organic Solutions I. The Structure of Anhydrous NMMO and NMMO monohydrate" Acta Crystallogr., Secção B 1981, B 37(10), 1858 - 1862, 1 de Janeiro de 1981).

Supondo que o NMMO-2,3-hidrato também está em posição de, na fase líquida, (L), trocar qualquer das moléculas de água por Cell-OH, podem obter-se soluções com uma proporção essencialmente maior de água, o que se indica na memória descritiva da Patente de Invenção Norte-Americana US 4 196 282, acima mencionada.

Tomando em consideração as hipóteses acima feitas, isto é, que numa solução o NMMO "livre" se encontra sob a forma de NMMO-(2 a 2,3 ligações em ponte de H) (veja-se a mistura eutética na figura 2) e que cada unidade de glucose anidra da celulose se liga a um NMMO anidro, o intervalo de solubilidade pode alargar-se como se refere em seguida. A concentração de água máxima possível numa solução de NMMO-celulose-água é dada pelo diagrama bifásico (Figura 2), isto é, a concentração de celulose = 0%

$$c_{H_2O} = 26\% = 0,26.$$



A concentração máxima de celulose (solução isenta de água) deduz-se da Figura 3, de acordo com a qual cada unidade de glucose anidra pode ligar no máximo um grupo NMMO. Portanto, a proporção molar NMMO: glucose anidra é igual a 1.

$$(c_{\text{Cel}} / \text{MM glucose anidra}) / (c_{\text{NMMO}} / \text{MM NMMO}) = 1.$$

$$(c_{\text{Cel}} / 162) / (c_{\text{NMMO}} / 117) = 1.$$

$$(c_{\text{Cel}} / c_{\text{NMMO}}) = 162 / 117 = 1,38$$

$$c_{\text{Cel}} = 1,38 * c_{\text{NMMO}}$$

$$c_{\text{Cel}} + c_{\text{NMMO}} = 100\% = 1$$

A partir destas duas equações, conclui-se que

$$c_{\text{NMMO}} = 42\%; c_{\text{Cel}} = 58\%.$$

Portanto, verifica-se que, para o limite da direita (C) do intervalo de solubilidade da Figura 1 por interpolação linear

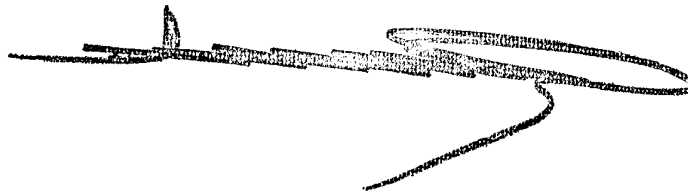
$$c_{\text{Cel}} = 0,58 - 2,23 * c_{\text{H}_2\text{O}}$$

ou reformulado

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 0,26 - 0,448 * c_{\text{Cel}}$$

Além disso, deve verificar-se a seguinte relação

$$c_{\text{NMMO}} = 1 - c_{\text{H}_2\text{O}} - c_{\text{Cel}} - c_{\text{agente estabilizador}}.$$



Na Figura 1, estão ainda indicadas além disso as concentrações limites que são referidas na memória descritivas da Patente Norte-Americana US 4 196 282 acima citada, nomeadamente as curvas A e B que se encontram igualmente desenhadas na Figura 5 e igualmente são designadas por A e B. O intervalo entre as curvas A e B, por um lado e C, por outro lado, é incluído na presente invenção. Na Figura 1, estão representados outros pontos que correspondem aos exemplos descritos em seguida.

Nos Exemplos, a determinação do teor de celulose realizou-se gravimetricamente por precipitação da celulose com água. No filtrado, determina-se potenciomatricamente a concentração de NMMO. A determinação da concentração de água realizou-se depois da precipitação da celulose com metanol no filtrado por meio do reagente de Karl-Fischer.

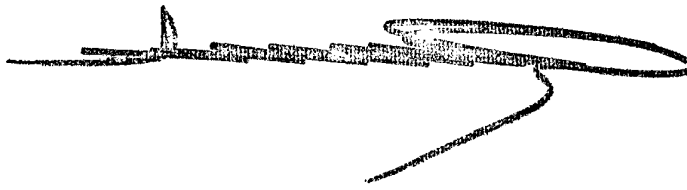
A DP da celulose foi determinada por cálculo do valor médio e determinação do índice de viscosidade limite de acordo com o método de Cuen TAPPI T230. A medição fez-se no modo de oscilação (W = velocidade angular).

A avaliação da solução fez-se opticamente, por observação com um microscópio; viscosimetricamente, por meio de um viscosímetro de rotação da firma HAAKE, Tipo RV20, sistema chapa-chapa (PQI, folga: 1 milímetro; temperatura de medição : 95° C, modo de oscilação).

EXEMPLOS

Exemplos 1 a 21

Num amassador 31 do tipo Werner & Pfleiderer, LUK 5 III-1, amassaram-se os seguintes componentes: celulose, NMMO (recristalizado em acetona), água e GPE (galato de propilo), como agente estabilizador, durante quinze a cento e



quinze minutos, a uma temperatura compreendida entre 70 e 120° C (Tabela 1), até se obter uma solução transparente quando observada ao microscópio.

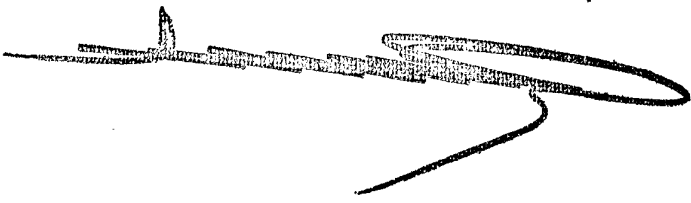
Os parâmetros exactos dos ensaios e os resultados estão reunidos na Tabela 1.

Os exemplos 1 e 21 ficam compreendidos dentro do intervalo conhecido e não dentro do intervalo de acordo com a presente invenção. Foram apenas realizados para mostrar que a utilização de um agente estabilizador é importante em todos os casos para reduzir a degradação da celulose. Quanto mais elevada for a concentração do agente estabilizador, tanto menor é a degradação da celulose (DP).

Os Exemplos 13, 14 e 20 encontram-se fora do intervalo de solubilidade previsto : não se trata de solução de celulose. No Exemplo 17, encontravam-se ainda presentes muitos pedaços de fibra partidos e solubilizados.

TABELA 1

Exem- plo	Celulose (%)	H2O (%)	NMNO (%)	GDP (%)	Temperatura (° C)	Duração do tratamento (min)*	Viscosidade a W=0,31 1/s em Pas	DP
1	9,8	13,4	76,8	0,02	78- 87	20- 95	$2,93 \cdot 10^2$	440
2	14,0	13,3	72,7	0,02	87-103	25- 85	$1,11 \cdot 10^4$	580
3	15,3	12,1	72,6	0,02	98-105	15- 60	$6,06 \cdot 10^3$	470
4	14,9	13,5	71,6	0,02	97-105	15- 60	$5,08 \cdot 10^3$	440
5	13,9	14,3	69,8	0,02	89-104	15- 60	$7,10 \cdot 10^3$	510
6	15,2	15,3	69,5	0,02	100-104	60	$1,04 \cdot 10^4$	550
7	15,0	18,5	66,5	0,08	100-104	55	$1,29 \cdot 10^4$	590
8	18,3	12,1	69,6	0,02	83-107	20- 85	$8,10 \cdot 10^3$	320
9	22,0	14,8	65,2	0,02	99-105	20- 60	$9,88 \cdot 10^3$	340
10	21,2	12,0	66,8	0,02	89-105	20- 60	$9,38 \cdot 10^3$	330
11	20,7	12,6	66,7	0,02	98-105	15- 60	$1,40 \cdot 10^4$	230
12	21,7	11,1	67,2	0,08	110	15- 70	$1,02 \cdot 10^4$	310
13	20,0	17,5	62,5	0,08	107-112	90	$3,36 \cdot 10^2$	330
14	20,0	27,0	53,0	0,08	108-115	115	$1,61 \cdot 10^3$	220
15	22,8	11,0	66,2	0,02	37-115	20- 40	$1,37 \cdot 10^4$	220
16	25,8	9,9	64,3	0,02	110-119	15- 70	$2,63 \cdot 10^3$	200 **)
17	24,4	16,4	59,2	0,02	110-120	15- 70	$9,45 \cdot 10^3$	190
18	26,3	9,7	64,0	0,02	110-120	15- 70	$1,50 \cdot 10^4$	190
19	30,2	8,6	61,2	0,02	115-120	15- 90	não men- surável	200
20	35,0	11,5	53,5	0,08	115-120	15- 90	não men- surável	ausên- cia de disso- lução
21	9,6	12,9	77,5	-	95- 98	15-300	$5,85 \cdot 10^4$	380



- * - Início da solução - fim da solução.
- ** - Temperatura de determinação : 105° C.

Exemplos 22 a 27

Num recipiente com um dispositivo de agitação de 1 litro de capacidade, a aquosa a 60% de NMMO, celulose e 0,01% de GPE como agente estabilizante, destila-se a água em vácuo (veja-se a Tabela 2). A formação da solução é controlada por meio da elevação da viscosidade (aumento de energia absorvida pelo agitador) ou por observação ao microscópio.

Os parâmetros exactos do ensaios e os resultados obtidos estão reunidos na Tabela 2.

Esclarecimentos:

- Primeira linha : início da formação da solução (aumento de viscosidade) :
tempo = 0; até esse momento, evaporou-se já determinada quantidade de água - veja-se decomposição.
- Segunda linha : tempo = XX; fim do processo de dissolução.

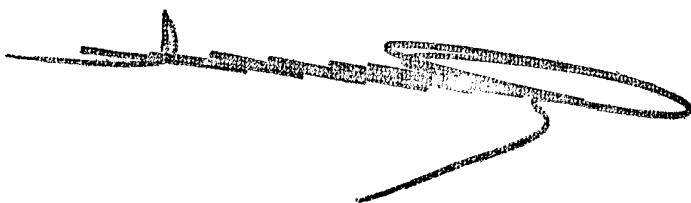
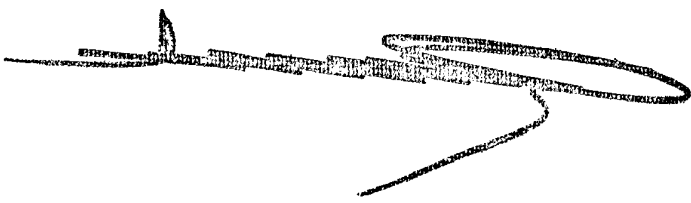


TABELA 2

Exemplo	Tempo	Cel	Quantidade empregada(g)			H2O composição da solução			
			H2O	NMMO	Soma	des tila da	Cel %	H2O%	NMMO %
celulose: Buckeye V5									
22	0	30	160	486	676	166	4,44%	23,67%	71,89%
	20	30	143	486	659	183	4,55%	21,70%	73,75%
23	0	42	168	480	690	156	6,09%	24,35%	69,56%
	30	42	140	480	662	184	6,34%	21,15%	72,51%
24	0	54	162	477	693	296	7,79%	23,38%	68,83%
	25	54	125	477	656	333	8,23%	19,05%	72,72%
Papel velho									
25	0	30	160	486	676	166	4,44%	23,67%	71,89%
	20	30	143	486	659	183	4,55%	21,70%	73,75%
26	0	42	168	480	690	156	6,09%	24,35%	69,56%
	30	42	140	480	662	184	6,34%	21,15%	72,51%
Avicell									
27	0	90	115	390	595	149	15,1%	19,3%	65,6%
	30	90	92	390	573	172	15,7%	16,1%	68,2%



Exemplo 28

Ensaio de Fiação; recipiente com agitador de 5 litros de capacidade

Num recipiente com agitador de cinco litros de capacidade, a partir de uma suspensão que consiste numa solução aquosa a 60% de NMMO, celulose (celulose Buckeye V5) e GPE, destila-se a água em vácuo. Depois de cerca de três horas, obtiveram-se cerca de 3.000 gramas de solução com a seguinte composição

9,00% de celulose (Buckeye V5)
18,30% de água
79,50% de NMMO
0,02% de GPE.

Temperatura da solução : 94 - 96° C.

Viscosidade complexa da massa de fiação a 95° C (RV20, oscilação com velocidade angular $w=0,31$ 1/s) : 550 pa.s.

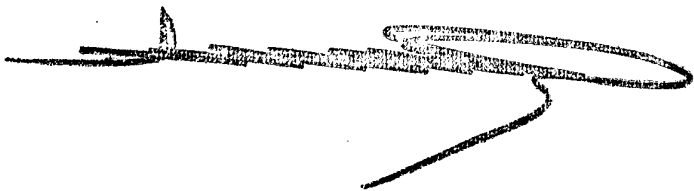
Taxa de corte : 500 1/s.

Fez-se passar por compressão esta solução com um caudal mássico de 10 gramas por minuto através de uma tubeira com 100 perfurações/130 micrómetros, fez-se passar através do espaço de ar e coagulou-se num banho de precipitação em que se obtiveram as fibras.

Exemplo 29

Ensaio de fiação - recipiente com agitação de 5 litros de capacidade

Num recipiente com agitação de cinco litros de capacidade, destila-se água sob vácuo a partir de uma suspensão que consiste numa solução aquosa a 60% de NMMO e celulose. Depois de cerca de cinco horas, obtiveram-se 3.000 gramas de solução com a seguinte composição



15,90% de celulose (Avicell, DP = 170)

14,40% de água

69,70% de NMMO

0,02% de GPE.

Temperatura da solução : 94 - 96° C.

Viscosidade complexa da massa de fiação a 95° C (RV20, oscilação a $w = 0,31$ 1/s) : 293 pa.s

Taxa de corte : 500 s⁻¹.

Comprimiu-se esta solução através de uma tubeira com 100 perfurações/130 micrômetros, com o caudal de 10 gramas/minuto, fez-se passar através de uma folga de ar de 2 centímetros e coagulou-se num banho de precipitação. As fibras assim obtidas tinham as seguintes propriedades:

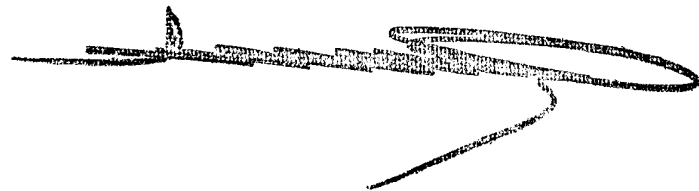
Avicell

Título (dtex)	4,8
Resistência mecânica da fibra (condicionada) (cN/tex)	23
Alongamento das fibras (condicionadas) (%)	8,2.

Exemplo 30

Ensaio de fiação em recipiente com agitação e capacidade de 50 litros

Suspendem-se 2276 gramas de celulose de faia obtida pelo processo do sulfito (teor de sólidos ou de matéria seca : 94%, DP 750, $\alpha = 90\%$) e 0,02% de GPE como agente estabilizador em 26.139 gramas de uma solução aquosa a 608 de N-metil-morfolino-óxido e destila-se 9.415 gramas de água durante duas horas a 100° C e vácuo de 50 a 300 milibar. Avalia-se a solução assim obtida com base na viscosidade e observação ao microscópio.



Taxa de corte : 370 1/s.

Tempo de dissolução : respectivo intervalo de tempo que é necessário globalmente para a destilação da água e até a formação da solução.

parâmetros da solução de fiação :

Celulose (%)	9,95
Água (%)	15,4
NMMO (%)	74,65

Tempo de dissolução (horas, minutos) : 5,25.

Viscosidade complexa da massa de fiação a 95° C (RV20, oscilação a $w = 0,31$ 1/s) : 1680 pa.s.

parâmetros da fiação :

Temperatura da massa de fiação (° C) :	75
Número de perfurações da tubeira :	589
Diâmetro das perfurações da tubeira (micrómetros) :	150
Folga de camada de ar (mm) :	9
Quantidade alimentada (g/minuto) :	103
Demora	8,25
Velocidade de extração (m/minuto)	68.

Propriedades das Fibras :

Título (dtex)	3,0
Resistência a tracção (cN/tex)	34,6
Alongamento (%)	9,6.

Exemplo 31

Ensaio com Máquina de Extrusão de Películas

Numa máquina de extrusão de película de firma BUSS (tipo HS-0050; $0,5 \text{ m}^2$ de superfície;



taxa de corte igual a cerca de 3.000 1/s; folga : 1,5 mm) da Suíça, preparam-se soluções. Para este efeito, introduziu-se uma suspensão constituída por uma solução aquosa a 60% de NMMO e celulose acima mencionada e evaporou-se água sob vácuo (100 mbar) de tal maneira que se tivesse obtido a composição indicada em seguida

Número de rotações do rotor : 450 rotações por minuto.

Dados Analíticos :

Beispiel	Cell %	Wasser %	Zell- stoff	Heiz- temp. ° C	Viskosität* w=0,31 1/s Pa.s
31	8,39	24,64	Bucke- ye V5	170	1670
32	9,95	15,7	Bucke- ye V5	185	2360
33	14,6	13,13	Bucke- ye V5	210	9860
34	8	16	Bu- chen- zell- stoff DP=750 = 90%		

Viscosidade* : Viscosidade complexa medida com uma velocidade angular igual a 0,31 1/s, determinada pelo modo da oscilação num viscosímetro HAAKE RV20 a 95° C.

O tempo de permanência médio da celulose foi igual a cerca de quatro minutos. De acordo com o ponto de vista reológico, trata-se de soluções. Algumas são ligeiramente turvas, isto é, contêm uma certa proporção de celulose não dissolvida.

Exemplo 35 a 39



Neste Exemplos, determinou-se a temperatura de decomposição por meio de determinações de calorimetria diferencial de varrimento com soluções de NMMO mono-hidratado e de celulose. Nestes Exemplos, apenas o Exemplo 40 está compreendido dentro do âmbito da presente invenção. Os resultados estão reunidos na Tabela 3. Nesta Tabela :

Início - significa o início da decomposição (temperatura inicial).


Máximo - significa a temperatura máxima que se obtém devido ao carácter exotérmico.

Fim - significa o fim da reacção exotérmica.

TABELA 3

Exemplo	Cel %	NMMO %	Água %	Temperaturas ° C		
				Início	Máximo	Fim
35(NMMO.H2O)-		87,7	13,3	197	233	240
36	9	77,5	13,5	190	225	236
37	10	78,0	12,0	184	212	230
38	23	72,0	5,0	164	205	218
39	23	66,0	11,0	173	217	230

A celulose presente na solução diminui a temperatura inicial da decomposição (compare-se com o Exemplo 36). Nas soluções com maiores concentrações de água, atingem-se as maiores temperaturas iniciais no caso de correspondentes concentrações de celulose.



REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a preparação de soluções de celulose em N-metilmorfolina-N-óxido e água, no qual se misturam três componentes uns com os outros, caracterizado por se submeter a mistura a taxas de corte de 400 - 3000 s⁻¹, de preferência, de 500 - 800 s⁻¹ e a proporção em massa de celulose c_{Cel} e a proporção em massa de água $c_{\text{H}_2\text{O}}$ satisfazerem à seguinte condição

$$c_{\text{Cel}} \times 0,3469 - 1,695 c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{III})$$

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a temperatura, enquanto se submete a mistura às taxas de corte referidas, estar compreendida entre 70 e 120° C e ser de preferência igual a cerca de 100° C.

- 3ª -

Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por se adicionar a um dos componentes ou à mistura 0 a 1% de um agente estabilizante conhecido, como ácido gálgico e os seus ésteres, especialmente, galhato de propilo, pirocatequina, ácido elágico, pirogalhol, ácido oxálico, ácido fosfórico ou hexametáfosfato de sódio.

- 4ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3, caracterizado por ser satisfeita também a seguinte condição

$$c_{\text{Cel}} \leq 0,58 - 2,23 c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{IV})$$

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de a proporção de celulose c_{Cel} e a proporção de água, em massa, $c_{\text{H}_2\text{O}}$, satisfazer as seguintes condições


$$c_{\text{Cel}} > 0,3469 - 1,695 c_{\text{H}_2\text{O}} + 0,0081 \sqrt{1,65 + 0,1 (100 c_{\text{H}_2\text{O}} - 12,76)^2} \quad (\text{V})$$

$$c_{\text{Cel}} \leq 0,58 - 2,23 c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{IV})$$

A requerente reivindica a prioridade do pedido austríaco apresentado em 20 de Abril de 1990, sob o nº A 926/90.

Lisboa, 18 de Abril de 1991





R E S U M O

" PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE CELULOSE EM N-METIL-MORFOLINA-N-ÓXIDO DE ÁGUA "

Para se preparar uma solução de celulose em N-metilmorfolina-N-óxido e água, que em comparação com as soluções conhecidas tem um maior teor de água a um determinado teor de celulose, submete-se uma mistura dos três componentes a taxa de corte de $400 - 3000 \text{ s}^{-1}$, de preferência, $500 - 800^{-1}$. Por este processo, preparam-se soluções que satisfazem as seguintes condições:

$$c_{\text{Cel}} > 0,3469 - 1,695 c_{\text{H}_2\text{O}} + 0,0081 \quad 1,65 + 0,1 (100 c_{\text{H}_2\text{O}} - 12,76)^2 \quad (\text{V})$$

$$c_{\text{Cel}} \leq 0,58 - 2,23 c_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{IV})$$

em que c_{Cel} significa proporções de celulose em massa e $c_{\text{H}_2\text{O}}$ significa a proporção de água em massa.