

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 018**

51 Int. Cl.:

D21C 11/00 (2006.01)

D21C 9/00 (2006.01)

D21H 13/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2018** **PCT/FI2018/050071**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2018** **WO18142025**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2018** **E 18704580 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2024** **EP 3577271**

54 Título: **Método para convertir pulpa mecánica derivada de material de desecho en productos de celulosa de valor añadido**

30 Prioridad:

01.02.2017 FI 20175085

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SIXTA, HERBERT;
MA, YIBO y
HUMMEL, MICHAEL

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 987 018 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

Método para convertir pulpa mecánica derivada de material de desecho en productos de celulosa de valor añadido

Campo

La presente invención se refiere a un método de conversión de un material de desecho derivado de pulpas mecánicas en productos de celulosa de alto valor añadido incluyendo, por ejemplo, fibras textiles hiladas, películas extruidas, hidrogeles y aerogeles.

Antecedentes

Se ha informado que la tasa de reciclado de periódicos preparados a partir de pulpas mecánicas (TMP, CTNP) es del 73 % (Holik, 2006) en los países de la CEPI. Esta cifra muestra que el reciclado de periódicos es bastante eficiente, pero el valor añadido es todavía bajo. Además en vista de un mercado de la prensa en declive, deben preverse usos alternativos con un potencial de valorización mayor. Por ejemplo, la conversión en fibras de celulosa sintéticas supondría un aumento de casi treinta veces del valor de la materia prima (de 100 € a 3000 €/t).

Se conoce el uso de papel de desecho para la producción de fibras de celulosa regeneradas basada en la tecnología de hilatura Lyocell. Por ejemplo, Firgo *et al.* informó sobre el uso de papel de desecho destinado en el procedimiento NMMO. Sin embargo, incluso aunque el papel de desecho era de papel sin pulpa mecánica (sin lignina) la tenacidad no superaba 20 cN/tex lo que es difícilmente aceptable en el mercado (Firgo *et al.*, 1996). Hace muy poco, se informó la producción de fibras de celulosa regeneradas fabricadas a partir de papel fino pretratado con un contenido de lignina de sólo el 1,1 % usando el procedimiento Ioncell-F (Ma *et al.*, 2016). Las propiedades mecánicas de las fibras producidas eran de 44,1 y 32,0 cN/tex en los estados acondicionados y húmedos, respectivamente y, por tanto, cumplen los requisitos de fibras textiles modernas.

En condiciones alcalinas acuosas la DP de la celulosa se conserva en gran medida siempre que la temperatura permanece por debajo de 140 °C para evitar la hidrólisis alcalina de celulosa (Nieminen *et al.*, 2014). Sin embargo, sin ningún nucleófilo eficiente tal como aniones hidrogenosulfuro o sulfito no es posible una deslignificación eficiente a bajas temperaturas. Al reemplazar el agua por un disolvente orgánico para lignina se promueve la deslignificación y permitiría el uso de una temperatura mayor para mejorar la eficiencia de deslignificación mientras que puede mantenerse la despolimerización de celulosa a un nivel moderado. Demirbas y Celik propusieron glicerol alcalino como sistema de deslignificación eficiente. Sin embargo, se informó de temperaturas muy altas (>210 °C) y eficiencias de deslignificación moderadas (Demirbas, 1998; Demirbas y Celik, 2005). Hace poco Hundt *et al.* demostraron que el uso de glicerol (casi) libre de agua en combinación con hidróxido de potasio en concentraciones muy altas pudo retirar la lignina de madera de pino hasta niveles muy bajos (números kappa por debajo de 10) mientras que la celulosa se conservó en gran medida (Hundt *et al.*, 2014; Hundt *et al.*, 2013a; Hundt *et al.*, 2013b). Las pulpas obtenidas se caracterizaron sólo en cuanto a su contenido de lignina residual y su índice de cristalinidad porque el objetivo era convertir los polisacáridos en monoazúcares mediante un tratamiento enzimático para la fermentación posterior. No se determinaron la DP de la celulosa o incluso la distribución de peso molecular de las pulpas.

Este método de fraccionamiento parece atractivo porque el glicerol es un producto de desecho económico y ecológico de producción de biodiesel. Uno de los inconvenientes para la comercialización del procedimiento es la cantidad sustancial de KOH cargado en el disolvente. Se publicó recientemente un concepto integrado de biorefinería de lignocelulosa basado en un procedimiento de elaboración de pulpa continuo (Hundt *et al.*, 2016) donde los autores sugieren el uso de electrodialisis con membranas bipolares para el reciclado de hidróxido de potasio. El agua en exceso en el glicerol (procedente del lavado) se elimina mediante evaporación en un evaporador de película delgada. Todavía, una mejora sustancial de las condiciones del procedimiento, enfocándose de ese modo en la reducción de la carga de álcalis y el reemplazo de KOH por NaOH, será necesaria para convertir el fraccionamiento de glicerol alcalino en un procedimiento comercialmente viable.

Asaadi, S., Hummel, M., Hellsten, S., Härkäsalmi, T., Ma, Y., Michud, A., Sixta, H., 2016, "Renewable high-performance fibers from the chemical recycling of cotton waste utilizing an ionic liquid", ChemSusChem., 9, 3250-3258, describe el uso de materiales textiles de algodón posconsumidor como materia prima para la producción de fibras de celulosa sintéticas de alta calidad utilizando un líquido iónico.

El documento CN 105 970 325 da a conocer un método para preparar fibras de aerogel de celulosa continuas. Las fibras de aerogel de celulosa se producen a partir de pulpa de algodón o celulosa bacteriana.

El documento WO 2014/162062 da a conocer un procedimiento para la producción de artículos de celulosa conformados en los que se disuelve un material lignocelulósico en un líquido iónico y se hila.

El documento US 2010/129452 da a conocer una composición preparada a partir CMC y un fosfolípido en una mezcla de agua/disolvente orgánico útil como materiales médicos.

Michud, A., Tantt, M., Asaadi, S., Ma, Y., Netti, E., Kääriäinen, P., Persson, A., Berntsson, A., Hummel, M., Sixta, H., 2016, "Ioncell-F: ionic liquid-based cellulosic textile fibers as an alternative to viscose and Lyocell", Textile Research Journal, 86(5):543-552, da a conocer un método para la producción de fibras celulósicas sintéticas a partir de disoluciones de líquido iónico de pulpa Kraft de prehidrólisis.

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es superar al menos algunas de las desventajas descritas anteriormente y proporcionar un procedimiento para la conversión de material de desecho celulósico derivado de pulpas mecánicas en productos de celulosa de alto valor añadido. Pueden producirse fibras de celulosa regeneradas con excelentes propiedades mecánicas (textiles) a partir de periódicos viejos que se han pretratado mediante un procedimiento ecológico novedoso. Esos hallazgos ofrecen nuevas posibilidades para estrategias avanzadas de reciclado usando materiales de desecho de la vida diaria de menor calidad y convertirlos en productos de valor añadido tales como fibras textiles, películas altamente transparentes para recubrimiento y envasado, membranas, separadores para baterías, por nombrar algunos.

La invención se define por las características de las reivindicaciones independientes. Algunas realizaciones específicas se definen en las reivindicaciones dependientes.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la conversión de material de desecho celulósico en un producto de celulosa reciclado que comprende las etapas de cocer el material de desecho para retirar lignina del material de desecho y proporcionar una pulpa deslignificada, disolver la pulpa deslignificada en un líquido iónico para proporcionar un aditivo de hilatura adecuado para hilatura por inyección en seco-en húmedo en una disolución de líquido iónico, y someter el aditivo de hilatura a una etapa de procesamiento adicional para proporcionar un producto de celulosa reciclado, seleccionándose dicha etapa adicional del grupo de hilar fibras de celulosa para su uso en materiales textiles a partir de la disolución, extruir un producto en película para su uso en envasado, regenerar el aditivo de hilatura como hidrogel y regenerar el aditivo de hilatura como aerogel.

Breve descripción de los dibujos

A continuación se examinarán con más detenimiento las realizaciones preferidas con la ayuda de una descripción detallada y con referencia a los dibujos adjuntos; en los que

la figura 1 es un gráfico que muestra MMD de periódicos destintados pretratados mediante cocción con glicerol alcalino;

la figura 2 es un gráfico en el que se representa gráficamente el rendimiento frente al contenido total de lignina (KL + ASL) de cocción Kraft y con glicerol alcalino de periódicos destintados; y

la figura 3 muestra un par de gráficos en los que se representa gráficamente la razón de estiramiento frente a la tenacidad de las fibras en el estado acondicionado (izquierda) y se representa gráficamente la razón de estiramiento frente a la tenacidad en el estado húmedo de fibras fabricadas a partir de periódicos destintados después de la cocción en glicerol alcalino.

Las figuras 4 a 8 son relevantes únicamente para los ejemplos comparativos.

Realizaciones

Por medio de las realizaciones se ha hallado sorprendentemente que periódicos viejos sin tratar o periódicos destintados preparados a partir de pulpas de TMP o CTMP de madera de coníferas pueden utilizarse como materia prima para la producción de fibras Lyocell. Al reducir el contenido de lignina en estos sustratos similares a la madera con un pretratamiento químico se asegura la capacidad de hilatura en un procedimiento Lyocell de hilatura. El pretratamiento químico de periódicos, pulpas de TMP o CTMP de madera de coníferas y sustratos relacionados puede lograrse mediante un procedimiento de cocción con glicerol alcalino. Por primera vez podrían producirse fibras de celulosa regeneradas con excelentes propiedades mecánicas (textiles) a partir de periódicos viejos que se han pretratado mediante un procedimiento de fraccionamiento ecológico novedoso. Estos hallazgos ofrecen nuevas posibilidades para estrategias avanzadas de reciclado usando materiales de desecho de la vida diaria de menor calidad y convertirlos en productos de valor añadido tales como fibras textiles, películas altamente transparentes para recubrimiento y envasado, membranas, separadores para baterías, por nombrar algunos. En el presente contexto, los materiales de desecho se refieren no sólo a sustratos reciclables posconsumidor tales como periódicos y similares, sino también a sustratos preconsumidores que son productos de desecho generados en procedimientos industriales tales como recortes en la industria de la impresión y otros

productos similares a madera y papel.

La figura 1 es un gráfico que muestra la MMD medida mediante GPC de periódicos destintados pretratados mediante cocción con glicerol alcalino. La MMD de periódicos destintados (474 kDa) se compara con periódicos destintados cocidos en glicerol alcalino a 170 °C durante 3 horas (356 kDa) y periódicos destintados cocidos en glicerol alcalino a 180 °C durante 1 hora (395 kDa). Tal como puede observarse a partir del gráfico la elaboración de pulpa con glicerol alcalino demuestra ser muy eficaz y selectiva. La DP de la celulosa permanece en un intervalo aceptable mientras que la deslignificación alcanza niveles muy altos. La figura proporciona la confirmación de que la masa molecular se conserva durante la elaboración de pulpa con glicerol alcalino.

La figura 2 es un gráfico en el que se representa gráficamente el rendimiento frente al contenido total de lignina (KL + ASL) de cocción Kraft y con glicerol alcalino de periódicos destintados. Se realiza la comparación entre la selectividad de la deslignificación de elaboración de pulpa Kraft a 170 °C y la elaboración de pulpa con glicerol alcalino a 170 °C y la elaboración de pulpa con glicerol alcalino a 180 °C. La selectividad de la deslignificación expresada como relación de rendimiento frente a lignina, supera la de la elaboración de pulpa Kraft.

La figura 3 muestra un par de gráficos en el que se representa gráficamente la razón de estiramiento frente a la tenacidad de fibras en el estado acondicionado (izquierda) y se representa gráficamente la razón de estiramiento frente a la tenacidad en el estado húmedo de fibras fabricadas a partir de periódicos destintados después de la cocción en glicerol alcalino. Las fibras se proporcionan a partir de periódicos destintados tratados con glicerol alcalino cocidos a 170 °C durante 3 horas (pulpa n.º 26) y a partir de periódicos destintados tratados con glicerol alcalino cocidos a 180 °C durante 1 hora (pulpa n.º 25). Las resistencias a la tracción de las fibras tanto en estado seco (o acondicionado) como en estado húmedo son notablemente altas.

Tal como se mencionó anteriormente, las realizaciones se refieren a un procedimiento para la conversión de material de desecho celulósico en un producto de celulosa reciclado que comprende las etapas de cocer el material de desecho en un licor de cocción para retirar lignina del material de desecho y proporcionar una pulpa deslignificada, disolver la pulpa deslignificada en un líquido iónico para proporcionar un aditivo de hilatura adecuado para la hilatura por inyección en seco-en húmedo, y someter el aditivo de hilatura a una etapa de procesamiento adicional para proporcionar un producto de celulosa reciclado, seleccionándose dicha etapa adicional del grupo de hilar fibras de celulosa para su uso en materiales textiles a partir de la disolución, extruir un producto en película para su uso en envasado, regenerar el aditivo de hilatura como hidrogel y regenerar el aditivo de hilatura como aerogel. Para los propósitos de las presentes realizaciones un aditivo de hilatura es una disolución de celulosa fabricada disolviendo celulosa o lignocelulosa rica en celulosa que comprende propiedades viscoelásticas adecuadas para el alargamiento/hilatura.

En una realización el material de desecho celulósico se deriva de pulpa mecánica. La cantidad de pulpa mecánica derivada de material de desecho celulósico producida anualmente es inmensa y continúa aumentando, proporcionando una fuente económica, pero valiosas que puede reciclarse por medio de las realizaciones. Al tomar la pulpa mecánica derivada de material de desecho celulósico y someterla a las realizaciones de la invención aumenta el valor del material casi treinta veces, por ejemplo, el valor típico de los periódicos reciclados es de aproximadamente 100 € por tonelada mientras que el valor de las fibras de celulosa recicladas adecuadas, por ejemplo, para su uso en la industria de materiales textiles esté valorado en aproximadamente 2500 € o incluso aproximadamente 3000 € por tonelada. En el presente contexto, materiales de desecho se refiere no sólo a sustratos reciclables posconsumidor tales como periódicos y similares, sino también a sustratos preconsumidores que son productos de desecho generados en procedimientos industriales tales como recortes en la industria de la impresión y otros productos similares a madera y papel. En una realización, se obtienen fibras de celulosa recicladas, por ejemplo, de la industria como "productos reciclables preconsumidores". Estos productos reciclables son desechos generados en procedimientos industriales, por ejemplo, de la producción de productos de consumo que se han recogido antes de usarse los productos. En una realización, el material de desecho celulósico se selecciona del grupo de periódicos, encartes de periódicos, directorios, tales como directorios telefónicos, libros, por ejemplo libros de tapa blanda, revistas, catálogos, cupones, pósters y una mezcla de los mismos. Cada uno de estos materiales de desecho está disponible fácilmente tal como se describió anteriormente.

El licor de cocción comprende glicerol alcalino. Se ha hallado que la elaboración de pulpa con el material de desecho celulósico en un licor de cocción que comprende glicerol alcalino proporciona una pulpa que se ha deslignificado hasta tal grado que es adecuado para proporcionar un aditivo de hilatura. La tabla I a continuación muestra los resultados de los ensayos preliminares de cocción con glicerol alcalino de periódicos destintados. En el ensayo de cocción el licor de cocción tenía una razón de líquido con respecto a sólido de 11,3:1 y una razón de glicerol con respecto a compuestos alcalinos con respecto a periódicos destintados de 10:1,25:1. Tal como puede observarse a partir de la tabla I, el contenido de lignina disminuyó desde el 28,0 % en la materia prima a tan sólo el 3,1 % cuando se cuece a 3 horas a 180 grados.

Los hidróxidos de metales del grupo son adecuados como componente alcalino en el licor de cocción. En una realización, el componente alcalino del glicerol alcalino se selecciona de KOH y NaOH. En una realización

preferida, el componente alcalino del glicerol alcalino es NaOH.

La razón de líquido con respecto a sólido en el procedimiento de elaboración de pulpa se optimiza para deslignificar el material de desecho hasta el grado más alto posible mientras se mantiene un alto rendimiento, por ejemplo, un rendimiento del 50 %_{odw} o mayor es aceptable siempre que la lignina total que queda en la pulpa sea del 15 %_{odp} o menos, preferiblemente el 13,2 %_{odp} o menos. Por tanto, en una realización, el glicerol alcalino y el material celulósico tienen una razón de líquido con respecto a sólido de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 6.

Reemplazar el agua en el licor de cocción con glicerol permite el uso de temperaturas que normalmente provocarían la hidrólisis alcalina de la celulosa, es decir, temperaturas de 140 °C y por encima. El reemplazo del agua con glicerol promueve la deslignificación y permite el uso de una temperatura mayor para mejorar la eficiencia de la deslignificación mientras se mantiene la despolimerización de celulosa a un nivel moderado. En una realización la cocción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 °C a 200 °C, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 170 °C a 180 °C, de manera adecuada a una temperatura de 170 °C o 180 °C.

El tiempo de cocción también está directamente correlacionado con la eficiencia de la deslignificación. En una realización la cocción se lleva a cabo durante un periodo de 30 minutos a 300 minutos, preferiblemente durante un periodo de 60 a 180 minutos, particularmente durante un periodo de 60 minutos o 120 minutos o 180 minutos. La cocción durante los periodos especificados proporciona una deslignificación eficiente cuando se combina con la cocción a las temperaturas descritas anteriormente.

El contenido alcalino en el licor puede ajustarse según los requisitos, tales como el ajuste para aumentar el grado de deslignificación y/o el ajuste, por ejemplo, hasta que la pulpa termomecánica pretratada o el papel de periódico es completamente soluble en el disolvente. En una realización, el contenido alcalino del licor comprende del 2 al 20 % en peso del líquido, preferiblemente entre el 5 y el 10 % en peso del líquido.

En realizaciones, el procedimiento proporciona una pulpa deslignificada, que se disuelve en un líquido iónico para proporcionar un aditivo de hilatura. La cantidad de lignina que queda en la pulpa deslignificada tiene un efecto sobre la capacidad de hilatura del aditivo de hilatura en un procedimiento de hilatura Lyocell. De manera óptima, la pulpa deslignificada comprende el 15 % en peso o menos de lignina. En una realización, la pulpa deslignificada comprende del 1 al 15 % en peso de lignina, preferiblemente desde el 3,1 hasta el 13,21 % en peso de lignina, de manera adecuada el 3,1, el 4,6, el 6,1, el 4,27, el 6,02 o el 13,21 % en peso de lignina.

Tal como se describió en realizaciones anteriores, la pulpa deslignificada se disuelve en un líquido iónico. En una realización, el líquido iónico es un líquido iónico a base de superbases. En una realización adicional el líquido iónico se selecciona del grupo que consiste en [DBNH][OAc] y [MTBDH][OAc]. La disolución de la pulpa deslignificada en líquidos iónicos de este tipo proporciona un aditivo de hilatura que puede hilarse.

Los sustratos pueden someterse a un tratamiento con ácidos después del procedimiento de cocción para retirar el contenido de cenizas. En una realización, el aditivo de hilatura en disolución tiene un contenido de cenizas en el intervalo del 0,05 % en peso al 5 % en peso, preferiblemente el 0,5-3 % en peso.

La viscosidad de la pulpa pretratada o deslignificada tiene una viscosidad que puede variar dentro de determinados parámetros. En una realización, la pulpa deslignificada tiene una viscosidad en el intervalo de 250-700 ml/g, preferiblemente 400-500 ml/g y un contenido de lignina residual del 0-15 % en peso, preferiblemente el 5-10 % en peso.

En una realización, los periódicos pretratados químicamente, es decir, la pulpa pretratada o deslignificada (en general: sustratos lignocelulósicos parecidos a la madera) que tienen el contenido de cenizas descrito anteriormente se disuelve en un líquido iónico a base de superbases, preferiblemente [DBNH][OAc] y [MTBDH][OAc] para generar un aditivo de hilatura que puede hilarse. El aditivo de hilatura que puede hilarse generado tiene diversas características reológicas.

En una realización, el aditivo de hilatura tiene una viscosidad a cizalladura cero de entre 10.000 y 60.000 Pa.s, preferiblemente 20.000 - 40.000 Pa.s. En una realización adicional, el aditivo de hilatura tiene una viscosidad a cizalladura cero en el intervalo de 10.000 a 60.000 Pa.s, preferiblemente de 20.000 a 40.000 Pa.s. En una realización, el aditivo de hilatura tiene un punto de cruce (COP) que tiene una frecuencia angular entre 0,2 y 5 s⁻¹, preferiblemente 0,5 - 2 s⁻¹. En una realización adicional, el aditivo de hilatura tiene un COP que tiene una frecuencia angular en el intervalo de 0,2 a 5 s⁻¹, preferiblemente de 0,5 a 2 s⁻¹. En una realización adecuada, el aditivo de hilatura tiene un punto de cruce (COP) que tiene un módulo dinámico entre 1000 y 7000 Pa, preferiblemente 2000 - 5000 Pa. En una realización adicional, el aditivo de hilatura tiene un punto de cruce (COP) que tiene un módulo dinámico en el intervalo de 1000 a 7000 Pa, preferiblemente de 2000 a 5000 Pa.

En una realización, el aditivo de hilatura se usa para hilar fibras. En una realización, el procedimiento de hilatura es el procedimiento loncell-F, véanse las referencias publicadas. Las fibras hiladas producidas mediante las

realizaciones tienen propiedades que hacen las fibras adecuadas para su uso en, por ejemplo, la industria de materiales textiles. En una realización, las fibras tienen un título en el intervalo de 0,5 a 5 dtex, preferiblemente de 0,8 a 1,3 dtex. En una realización adicional, las fibras tienen un título entre 0,5 y 5 dtex, preferiblemente 0,8 - 1,3 dtex. En otra realización las fibras tienen tenacidades condicionadas > 35 cN/tex, preferiblemente > 40 cN/tex. En una realización, las fibras tienen una razón de tenacidad en húmedo con respecto a en seco de > 0,7, preferiblemente > 0,85.

Después del pretratamiento, fracciones residuales distintas de hidratos de carbono están disponibles para uso adicional. En una realización, las fracciones residuales distintas de hidratos de carbono en la fibra, especialmente la fracción de lignina, pueden servir como tinte natural.

Tal como se describió anteriormente las fibras producidas mediante las realizaciones pueden usarse en diversas aplicaciones. En una realización, las fibras se usan para la preparación de un producto de fibras. En una realización adicional, el producto de fibras se selecciona del grupo que consiste en materiales textiles y materiales no tejidos. Las fibras también son adecuadas para su uso en aplicaciones técnicas con especial énfasis en el uso de una fibra precursora para fibras de carbono. Por tanto, en una realización, el producto de fibras es una fibra precursora para fibras de carbono.

El aditivo de hilatura generado también puede extruirse para dar productos en película usados en envasado, aplicaciones de recubrimiento, membranas y separadores en baterías. En una realización, se proporciona un producto en película seleccionado del grupo que consiste en envasado, un recubrimiento, una membrana y un separador en baterías producido mediante las realizaciones del método.

De manera similar, en una realización adicional, se proporciona un hidrogel producido mediante las realizaciones del método. En una realización más se proporciona un aerogel producido mediante las realizaciones del método.

Ejemplos

Se llevó a cabo la cocción con glicerol alcalino de periódicos destintados (Helsingin Sanomat) usando condiciones ligeramente modificadas tal como se informó por Hundt *et al.* (Hundt *et al.*, 2013b). En ensayos preliminares, que comprenden dos series cortas de cocción con etapas de tiempo de 1, 2 y 3 h a 170 °C y 180 °C, se investigó respectivamente la eficiencia y selectividad de la retirada de lignina. Los resultados se resumen en la tabla 1.

Tabla 1: Resultados de los ensayos preliminares de cocción con glicerol alcalino de periódicos destintados (DNP). Condiciones constantes: L:S=11,3:1. Glicerol:KOH:DNP = 10:1,25:1 (p/p)*

n.º	Temp. °C	Tiempo min	Rendimiento % odw	Lignina** % odp	Kappa	AX % odp	GM % odp	Viscosidad ml/g
								sin designificar
			100	28,0		8,1	17,4	
19	180	60	60,2	6,1	20,1	10,2	9,4	488
20	180	120	52,3	4,6	10,2	9,7	8,7	310
21	180	180	50,1	3,1	7,9	10,1	8,8	260
22	170	60	68,1	13,2	56,8	9,7	8,1	563
23	170	120	58,4	6,0	24,0	10,6	9,3	550
24	170	180	56,1	4,3	15,1	10,6	9,2	469

* ligeramente modificadas en comparación con las condiciones propuestas por Hundt *et al.* (Hundt *et al.*, 2013b): 13,3:1,33:1

** Lignina total = KL + ASL (lignina Klason + lignina soluble en ácido)

AX = arabinosilano, GM= glucomanano

Se probó que la elaboración de pulpa con glicerol alcalino era muy eficiente y selectiva. Al contrario que los tratamientos ácidos Organosolv, la DP de la celulosa permanecía en un intervalo aceptable mientras que la deslignificación alcanzaba niveles muy altos. La conservación de la masa molecular durante el procedimiento de fraccionamiento con glicerol alcalino se confirma mediante mediciones de GPC mostradas en la figura 1.

Las mediciones de GPC revelan divisiones relativamente moderadas de las cadenas largas que se acumulan en el intervalo de peso molecular promedio (Log MM ~ 5) mientras que las hemicelulosas restantes mantienen su masa molecular tal como podría esperarse por las reacciones de eliminación beta dominantes tal como se produce durante tratamientos alcalinos a temperaturas elevadas.

La selectividad de deslignificación, expresada como relación de rendimiento frente a lignina, superó la de la elaboración de pulpa Kraft tal como se muestra en la figura 2.

Los resultados de las pruebas preliminares (tabla 1) indicaron que la elaboración de pulpa con glicerol alcalino de periódicos destintados puede ajustarse tanto al contenido de lignina (< 8 % en peso) como al intervalo de viscosidad (450 ml/g) deseados en una única etapa. Esto llevó a seleccionar dos condiciones para la cocción con glicerol alcalino para los ensayos principales, una a 180 °C y una a 170 °C, para preparar pulpas directamente adecuadas para la hilatura por inyección en seco-en húmedo en una disolución de [DBNH][OAc].

Tabla 2: Resultados de los ensayos principales de cocción con glicerol alcalino de periódicos destintados (DNP). Condiciones constantes: L:S=11,3:1. Glicerol:KOH:DNP = 10:1,25:1 (p/p)*

n.º	Temp. °C	Tiempo min	Rendimiento % odw	Lignina** % odp	Kappa	AX % odp	GM % odp	Viscosidad ml/g
								sin deslignificar
			100	28,0		8,1	17,4	
25	180	60	60,6	6,1	17,4	10,7	9,3	508
26	170	180	57,8	4,3	14,4	10,8	8,8	443

* ligeramente modificadas en comparación con las condiciones propuestas por Hundt *et al.* (Hundt *et al.*, 2013b): 13,3:1,33:1

** Lignina total = KL + ASL (lignina Klason + lignina soluble en ácido)

AX = arabinoxilano, GM= glucomanano

La producción de pulpas a partir de periódicos destintados para los ensayos de hilatura en dos lotes más grandes fue exitosa y se lograron bien las propiedades objetivo en cuando a contenido de lignina y viscosidad tal como puede observarse en la tabla 2. Se prepararon disoluciones de ambas pulpas en [DBNH][OAc] para hilatura. De ese modo, la concentración de pulpa n.º 25 en el líquido iónico se redujo desde el 13 hasta el 12 % en peso debido a su viscosidad de pulpa ligeramente mayor en comparación con la pulpa n.º 26. Las propiedades reológicas clave de los aditivos de hilatura a la temperatura de hilatura se enumeran en la tabla 3. La viscosidad a cizalladura cero de las disoluciones celulosa está bien dentro del intervalo de aditivo de hilatura que puede hilarse mientras que la frecuencia angular de COP y el módulo dinámico de COP son ligeramente menores que los que se han determinado para una hilatura óptima (0,8-1,5 s⁻¹ y 3000 - 6000 Pa, respectivamente) (Michud *et al.*, 2015).

Tabla 3: Propiedades reológicas de aditivos de hilatura preparados a partir de pulpas de periódicos destintados después de la cocción en glicerol alcalino y [DBNH][OAc] como disolvente en condiciones de hilatura.

n.º	Concentración de polímero	Temperatura ^{aditivo} de hilatura	η_0	ω (COP)	G
	% en peso	°C	Pa.s	s ⁻¹	Pa
25	12,0	74	30 000	0,53	2390
26	13,0	76	34 790	0,56	2832

No obstante, el rendimiento de hilatura fue excelente, superando en parte al de los aditivos de hilatura preparados a partir de pulpas de disolución convencionales. En ambos casos pudo alcanzarse fácilmente una razón de estiramiento de 18, dando lugar a microfibras de muy buenas propiedades mecánicas. Lo más destacable es el comportamiento de hilatura estable sin ningún defecto de hilatura durante un largo periodo de tiempo.

Tal como se demuestra en la figura 3, las resistencias a la tracción de las fibras tanto en estado seco como en estado húmedo son notablemente altas, especialmente si se considera el alto contenido de hemicelulosa y si se comparan con las tenacidades de fibras fabricadas a partir de periódicos destintados que se han pretratado mediante cocción Kraft (tabla 4). Las mayores tenacidades pueden explicarse por una mejor orientación de las moléculas de celulosa a lo largo del eje de la cadena, tanto en dominios ordenados como no ordenados. El desarrollo de las tenacidades en función de la razón de estiramiento es bastante comparable para ambas pulpas. Sin embargo, mientras que la tenacidad acondicionada de las fibras fabricadas a partir de la pulpa de menor viscosidad (n.º 26) se estabiliza en una DR de 7-10, continúa creciendo hasta la DR más alta en el caso de las fibras preparadas a partir de la pulpa con mayor viscosidad. Aunque la viscosidad de la disolución es ligeramente inferior para el aditivo de hilatura preparado a partir de la pulpa de mayor viscosidad debido a una menor concentración en el aditivo de hilatura (tabla 3), las cadenas más largas siguen alineándose a lo largo del eje de la cadena incluso a razones de alargamiento muy altas.

La tabla 5 resume las propiedades de las fibras obtenidas a partir de las DR más altas. Tal como se menciona a continuación, las tenacidades son notablemente altas para las fibras que consiste en menos del 75 % de celulosa.

n.º	Concentración de polímero	Temperatura ^{aditivo} de hilatura	DR ^{máx.}	Título dtex	F ^{acond.}	ε ^{acond.}	F ^{húmedo}	ε ^{húmedo}
	% en peso	°C			cN/tex	%	cN/tex	%
25	12,0	74	18	0,8±0,1	43,9±3,4	8,0±0,6	37,5±3,2	8,5±1,2
26	13,0	76	18	0,9±0,1	37,0±1,7	8,7±0,9	36,9±2,3	9,6±0,8

Tabla 5: Resultado a partir de la hilatura por inyección en seco-en húmedo de aditivos de hilatura preparados a partir de periódicos destintados tratados mediante la elaboración de pulpa con glicerol alcalino (detalles, véase la tabla 7). Condiciones constantes: tobera para hilar de 200 orificios con un diámetro de orificio de 100 µm, velocidad de extrusión 5,5 ml/min, temperatura de hilatura de 74-76 °C, temperatura de baño de hilado 10 °C.

EJEMPLOS COMPARATIVOS

Antes de la disolución, se destintaron y trituraron los periódicos de desecho. Los primeros intentos de disolver los periódicos pretratados en el líquido iónico, acetato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-enio ([DBNH][OAc]) mediante el procedimiento IONCELL-F (Hummel *et al.*, 2015) no tuvieron éxito, probablemente debido a una interacción íntima entre la lignina y los polisacáridos que impedía la solvatación eficaz de los polímeros. Los ensayos de disolución dieron como resultado la generación de un gel fuerte.

A partir de esta observación se concluyó que el contenido de lignina tiene que reducirse para permitir una disolución completa en [DBNH][OAc]. En primer lugar, se aplicó cocción Kraft en varios factores H diferentes para retirar el contenido de lignina en un grado tal hasta que pudo prepararse un aditivo de hilatura que puede hilarse del residuo. Los resultados se resumen en la tabla 6.

n.º	Factor H	Rendimiento % odw	Lignina % odp	AX % odp	GM % odp	Cenizas * % odp	Viscosidad ml/g	Aditivo de hilatura que puede hilarse	
	Sin tratar				16,6	9,4	n.m.		
	Destintado	100,0	28,0	8,1	17,4	5,0	n.m.		
1	25	80,1	28,3	7,8	8,2	3,0	691	no	

2	50	79,5	27,4	8,1	8,2	2,5	829	no	
3	500	69,6	17,2	7,8	8,1	3,7	858	no	
4	1000	66,8	14,8	7,9	8,0	3,7	754	Deficiente	DR _{máx.} =5,3
5	1500	61,2	11,8	7,8	8,3	3,8	727	Bueno	DR _{máx.} =10,6

$$DR_{\text{máx.}} = \text{razón de estiramiento máxima} = \frac{V_{\text{absorción}}}{V_{\text{extrusión}}}$$

*Un tratamiento con ácidos puede retirar el contenido de cenizas hasta niveles < 1 %

- 5 Tabla 6: Cocción Kraft de periódicos destintados. Condiciones constantes: L:S = 10:1, carga de EA = 20 % odw; sulfidez = 40 %.

Las viscosidades intrínsecas (DP) de las pulpas después de la cocción eran demasiado altas para su uso directo en el procedimiento de hilatura. Para evitar cualquier tratamiento químico que consuma agua y energía, se irradiaron las pulpas como láminas secas con haces de electrones de alta energía (10 MeV) para ajustar la viscosidad intrínseca al valor objetivo de 450±40 ml/g (DP_v=1050±120). Tal como se muestra en la tabla 7, una dosificación de 10 kGy (1 MRad) era apropiada para lograr la DP objetivo de las pulpas tratadas con el tres factores H más altos. Incluso aunque la DP de la pulpa de 500 factores H estaba muy cerca del valor objetivo, la disolución preparada en [DBNH][OAc] no podía hilarse. Lo mismo también se aplica a la pulpa de 1000 factores H que podía hilarse, pero empezaron a producirse roturas a razones de estiramiento alrededor de 5, impidiendo así razones de estiramiento mayores.

n.º	Factor H	Haz de electrones kGy	Viscosidad ml/g		División de cadena (S) x 10 ²	Valor G
			antes	después		
3	500	10	858	457	0,53	3,2
4	1000	10	754	444	0,49	2,9
5	1500	10	727	404	0,53	3,2

$$S = \frac{10^3}{P_{\text{AD}}} - \frac{10^3}{P_{\text{AP}}}$$

- 20 Escisión de cadena por AHG

$$G = \frac{S}{20.162.163}$$

, valor de G = número de divisiones por 100 eV de energía absorbida

- 25 Tabla 7: Irradiación con haz de electrones (tratamiento con haz de electrones) de periódicos destintados tratados mediante elaboración de pulpa Kraft con tres niveles de factores H diferente. Condiciones constantes: L:S = 10:1, carga de EA = 20 % odw; sulfidez = 40 %.

Los cambios de la distribución de masa molecular de la celulosa a través del tratamiento con haz de electrones y el procesado de fibras se documentan en la figura 4. El tratamiento con haz de electrones da como resultado un estrechamiento de la distribución tal como muestra la disminución del índice de polidispersidad (PDI) desde 5,9 hasta 4,5. Durante la disolución y regeneración de la pulpa tratada con haz de electrones, una determinada fracción de las cadenas largas, sin embargo, se escinden adicionalmente, lo que se acompaña con un aumento del PDI hasta 5,2. Puede especular que el haz de electrones es un procedimiento de disolución y regeneración de la pulpa tratada con haz de electrones. Puede especularse que el tratamiento con haz de electrones provoca la generación de grupos carbonílicos que a su vez inician la betaeliminación en el ambiente ligeramente alcalino a temperatura elevada.

Por tanto, sólo el aditivo de hilatura preparado a partir de la pulpa H1500 reveló una capacidad de hilatura aceptable. Las propiedades reológicas de los aditivos de hilatura a la misma concentración de polímero del 13 % en peso son muy diferentes. La viscosidad a cizalladura cero del aditivo de hilatura en función de la temperatura aumenta con una intensidad decreciente (factor H) durante el pretratamiento de cocción del sustrato tal como se revela en la figura 5.

Los resultados confirman la suposición de que una cantidad demasiado alta de lignina asociada a la celulosa da lugar a moléculas o agregados de moléculas más extensos (radio de giro) que dan como resultado viscosidades a cizalladura cero mayores. Los cambios en las propiedades reológicas también se reflejan en la frecuencia angular del punto de cruce (COP). Al disminuir el radio de giro, las frecuencias de cruce se desplazan hacia valores mayores ($\omega = 0,18, 0,49$ y $0,83$ 1/s a 70°C y $\text{HF}=500, 1000$ y 1500 , respectivamente). En conclusión, las propiedades elásticas empiezan a dominar a frecuencias mayores para los aditivos de hilatura que pueden hilarse lo que confirma las observaciones previas de que se asegura una buena capacidad de hilatura, entre otros, cuando la ω del COP es de aproximadamente $0,5 - 2 \text{ s}^{-1}$ (Sixta *et al.*, 2015).

- 10 El aditivo de hilatura preparado a partir de los periódicos pretratados con factor H-1500 mostraron una capacidad de hilatura de media a buena demostrada por una razón de estiramiento máxima (DR) de 10,6. Sin embargo, las propiedades de las fibras, tal como se muestra en la tabla 3, no superaron aquellas de las fibras de viscosa buenas con la excepción de la tenacidad en húmedo que fue mejor que la de las fibras de modal.

n.º	Factor H	DR _{máx.}	Título dtex	Tenacidad cN/tex		Alargamiento cN/tex	
				seco	húmedo	seco	húmedo
4	1000	5,3	3,8	14,1	9,5	5,4	7,1
5	1500	10,6	2,3	27,4	22,7	10,0	11,7

Tabla 4: Resultados a partir de la hilatura por inyección en seco-en húmedo de aditivos de hilatura preparados a partir de periódicos destinados tratados mediante la elaboración de pulpa Kraft con factores H de 1000 y 1500 (detalles, véase la tabla 7). Condiciones constantes: 13 % en peso de concentración de polímero, tobera para hilar de 36 orificios con un diámetro de orificio de $100 \mu\text{m}$, velocidad de extrusión $1,6 \text{ ml/min}$, temperatura de hilatura de 12°C , temperatura de baño de hilado 12°C .

Los resultados documentan claramente que la pulpa Kraft no es adecuada para el pretratamiento de periódicos viejos de manera que puedan procesarse para dar fibras de celulosa sintéticas de alta calidad. Incluso a muy alta intensidad de cocción (factor H de 1500) la procesabilidad de los aditivos de hilatura preparados a partir de la pulpa resultante sigue siendo inestable. Además, el procedimiento Kraft no es adecuado en cuanto a costes y respeto al medio ambiente. Por tanto, se han buscado procedimientos alternativos, más “ecológicos”, que puedan convertir los periódicos en una forma que pueda procesarse hasta una forma que pueda hilarse, generando de ese modo fibras de celulosa regeneradas de alta calidad.

Se seleccionaron dos procedimientos Organosolv catalizados con ácido, en primer lugar el propilenglicol catalizado con ácido sulfúrico (PGcat) tal como proponen Uraki *et al.* (Uraki y Sano, 1999) y en segundo lugar, el procedimiento SO_2 -etanol-agua (SEW) siguiendo el trabajo de Iakovlev y van Heiningen (Iakovlev y van Heiningen, 2012; Yamamoto *et al.*, 2014a; Yamamoto *et al.* 2014b). Ambos procedimientos se han usado para el fraccionamiento especies de madera de coníferas muy resistentes, incluso que contienen parcialmente fracciones de corteza.

Los ensayos de elaboración de pulpa Kraft sobre periódicos destinados ya confirmaron su alta resistencia hacia la deslignificación. Se ha usado TMP de madera de coníferas como sustrato modelo para ambos ensayos de cocción con PGcat y SEW porque es la materia prima de producción de periódicos. Sorprendentemente, ambos procedimientos condujeron a una despolimerización de celulosa muy fuerte, alcanzando incluso parcialmente la DP de estabilización de la celulosa. La Tabla 7 revela los resultados de cocción con PGcat de TMP siguiendo las condiciones propuestas por Uraki *et al.* (Uraki y Sano, 1999).

n.º	Tiempo 170°C , min	Rendimiento % odw	Lignina % odp	AX % odp	GM % odp	Viscosidad ml/g	
						Deslignificado*	sin tratar
	Sin tratar	100,0	30,4	8,0	17,1		
6	30	76,4	23,9	5,2	20,5	139	145

7	60	72,8	18,7	4,4	20,4	127	125
8	90	67,9	14,6	3,9	19,0	104	111
9	120	62,0	11,3	1,8	16,8	91	106
10	150	56,5	9,6	<1,0	10,0	85	90

*Clorito deslignificado según Wise (Wise *et al.*, 1946)

Tabla 7: Cocción con PGcat de TMP. Condiciones constantes: L:S=1, 95 % de PG, 3 % en peso de H₂SO₄, 170 °C

La cocción con PGcat es claramente incapaz de eliminar la lignina mientras conserva la DP de la celulosa. La alta concentración de ácido es necesaria para convertir la lignina en soluble en agua por fragmentación severa a fracciones de bajo peso molecular. Sin embargo, al mismo tiempo el xilano se hidroliza sustancialmente en fracciones solubles en agua paralelamente a una severa despolimerización de la celulosa acercándose al LODP. Este comportamiento tan poco selectivo hacia la celulosa puede observarse en la figura 6, donde se compara la distribución de masa molecular de dos muestras de TMP tratadas con PGcat con la distribución de masa molecular de periódicos destintados (en lugar de TVIP sin tratar, ya que este último no era soluble en LiCl/DMAc). Dado que una reducción de la concentración de ácido en PG conllevaría una mayor reducción de su eficacia de deslignificación, la elaboración de pulpa con PGcat puede excluirse como método viable de pretratamiento para periódicos viejos.

Se hizo más hincapié en el método de fracción SEW, en el que se utilizaron como sustrato tanto periódicos destintados como TN/IP. Además, la temperatura de cocción se ajustó a dos niveles, 135 °C y 150 °C, para asegurar las condiciones más selectivas para la deslignificación. Los resultados se resumen en la tabla 8

Para gran sorpresa, se observó el mismo comportamiento respecto a la despolimerización de la celulosa para SEW que para los tratamientos con PGcat. Incluso en condiciones relativamente suaves, 80 min a 135 °C, la viscosidad intrínseca disminuyó a un nivel muy bajo indicando una mayor accesibilidad de la celulosa en comparación con una pulpa química debido a una menor cristalinidad (tabla 5). De hecho, se determinó un índice de cristalinidad inferior del 64 % para TMP de abeto en comparación con el 77 % para la pulpa Kraft de madera de coníferas no blanqueada basándose en el método de cálculo de Segal a partir de espectros WAXS (Agarwal *et al.*, 2015).

La severa despolimerización de celulosa se pone de manifiesto por las mediciones de GPC en la figura 7, donde es visible el drástico efecto de los tratamientos con SEW sobre la división de cadenas de celulosa. Ambos sustratos, TMP y periódicos destintados se comportan de forma similar.

n.º	Sustrato	Temp. °C	Tiempo min	Rendimiento % odw	Lignina* % odp	AX % odp	GM % odp	Viscosidad Ml/g	
								deslignificado**	sin tratar
	TMP			100	30,4	8,0	17,1		
11	TMP	150	60	58,8	9,0	4,1	21,0	106	99
12	TMP	150	100	47,6	4,3	2,5	14,4	97	94
13	TMP	135	80	74,9	20,1	4,5	20,6	137	130
14	TMP	135	120	63,0	11,0	4,3	21,6	113	110
	Periódicos destintados			100	28,0	8,1	17,4		
15	Periódicos destintados	150	20	68,9	13,0	5,9	15,8		129

16	Periódicos destintados	150	40	57,9	6,7	5,6	15,3		118
17	Periódicos destintados	150	60	50,4	3,8	4,9	12,1		102
18	Periódicos destintados	150	100	47,1	1,9	4,1	10,2		103

* lignina Klason (KL) y lignina soluble en ácido (ASL)

**Clorito deslignificado según Wise (Wise *et al.*, 1946)

AX = arabinoxilano, GM= glucomanano

5

Tabla 8: Cocción con SEW de TMP y periódicos destintados. Condiciones constantes: L:S=6:1, composición de ácidos de cocción: 12 % de SO₂, 44 % de etanol y 44 % de agua.

10

La selectividad de deslignificación de ambos procedimientos Organosolv puede considerarse comparable a condiciones muy drásticas en las que se alcanzan viscosidades de menos de 120 ml/g. Al intensificar adicionalmente las condiciones, la selectividad de deslignificación de la elaboración de pulpa con SEW es ligeramente mejor que la de la elaboración de pulpa con PGcat, tal como se demuestra en la figura 8. Sin embargo, esto no tiene ningún valor práctico puesto que la viscosidad ya está a un nivel demasiado bajo.

15

En conclusión, los métodos de fraccionamiento Organosolv con ácidos no son adecuados para el pretratamiento de periódicos viejos para su uso como materia prima para la fabricación de fibras de celulosa regeneradas. Con los resultados obtenidos resultó evidente que los métodos de fraccionamiento catalizados con ácidos no conducirán a un método de pretratamiento apropiado para periódicos viejos o pulpa de TMP.

20

Debe entenderse que las realizaciones de la invención dadas a conocer no se limitan a las estructuras, etapas de procedimiento, o materiales particulares dados a conocer en el presente documento, sino que se extienden a equivalentes de los mismos como serían reconocidos por los expertos habituales en las técnicas relevantes. También debe entenderse que la terminología empleada en el presente documento se usa únicamente con el fin de describir realizaciones particulares y no pretende ser limitativa.

25

La referencia a lo largo de esta memoria descriptiva a una realización significa que un rasgo distintivo, estructura o característica particular descrito en relación con la realización está incluido en al menos una realización de la presente invención. Por tanto, las apariciones de la expresión "En una realización" en diversos lugares a lo largo de esta memoria descriptiva no se refieren necesariamente a la misma realización. Cuando se hace referencia a un valor numérico usando un término como, por ejemplo, aproximadamente o sustancialmente, también se da a conocer el valor numérico exacto.

30

Tal como se usa en el presente documento, una pluralidad de artículos, elementos estructurales, elementos de composición y/o materiales pueden presentarse en una lista común por conveniencia. Sin embargo, estas listas deben interpretarse como si cada miembro de la lista se identificara individualmente como un miembro independiente y único. Por tanto, ningún miembro individual de dicha lista debe ser interpretado como equivalente de facto de cualquier otro miembro de la misma lista basándose únicamente en su presentación en un grupo común sin indicaciones en contrario. Además, puede hacerse referencia a diversas realizaciones y ejemplos de la presente invención en el presente documento junto con alternativas para los diversos componentes de los mismos. Debe entenderse que tales realizaciones, ejemplos, y alternativas no deben considerarse como equivalentes de facto entre sí, sino que deben considerarse como representaciones independientes y autónomas de la presente invención.

35

40

45

Además, los rasgos distintivos, estructuras, o características descritos pueden combinarse de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones. En la siguiente descripción, se proporcionan numerosos detalles específicos, tales como ejemplos de longitudes, anchuras, formas, etc., para proporcionar una comprensión completa de las realizaciones de la invención. Un experto en la técnica relevante reconocerá, sin embargo, que la invención puede ponerse en práctica sin uno o más de los detalles específicos, o con otros métodos, componentes, materiales, etc. En otros casos, estructuras, materiales, u operaciones bien conocidos no se muestran o describen con detalle para no dificultar la comprensión de aspectos de la invención.

50

55

Aunque los ejemplos anteriores son ilustrativos de los principios de la presente invención en una o más aplicaciones particulares, resultará evidente para los expertos habituales en la técnica que pueden realizarse numerosas modificaciones en la forma, uso y los detalles de implementación sin el ejercicio de la facultad inventiva, y sin apartarse de los principios y conceptos de la invención. Por consiguiente, no se pretende limitar la invención, salvo por las reivindicaciones que se exponen a continuación.

Los verbos "comprender" e "incluir" se usan en este documento como limitaciones abiertas que ni excluyen ni requieren la existencia de características tampoco mencionadas. Las características mencionadas en las

reivindicaciones dependientes son libremente combinables entre sí, salvo que se indique explícitamente lo contrario. Además, debe entenderse que el uso de “un” o “uno/una”, es decir, una forma singular, a lo largo de este documento no excluye una pluralidad.

5 Aplicabilidad industrial

Al menos algunas realizaciones de la presente invención hallan aplicación industrial en estrategias de reciclado avanzadas que usan materiales de desecho de la vida diaria de baja calidad y que los convierten en productos de valor añadido tales como fibras textiles, películas altamente transparentes para recubrimiento y envasado, membranas, separadores de baterías, por nombrar algunos.

Lista de referencias

- Agarwal, U.P., Reiner, R.R., Ralph, S.A. 2015. Cellulose crystallinity of woods, wood pulps and agricultural fibers by FT-Raman spectroscopy. en: 16^a ISWFPC. Vancouver, Canadá, págs. 69-75.
- Demirbas, A. 1998. Aqueous glycerol delignification of wood chips and ground wood. *Bioresour. Technol.*, 63(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 179-185.
- Demirbas, A., Celik, A. 2005. Degradation of poplar and spruce wood chips using alkaline glycerol. *Energy Sources*, 27(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 1073-1084.
- Firgo, H., Eichinger, D., Eibl, M. 1996. Molding or spinning of recycled cellulose and/or cellulose from annual plants, Lenzing Aktiengesellschaft, Austria. pág. 17.
- Holik, H. 2006. Handbook of Paper and Board. Wiley-VCH Verlag GmbH & co. KGaA.
- Hummel, M., Michud, A., Tantt, M., Asaadi, S., Hauru, L., Parviainen, A., King, A., Kilpelainen, I., Sixta, H. 2015. Ionic liquids for the production of man-made cellulosic fibers - opportunities and challenges. *Advances in Polymer Science*, 1-36.
- Hundt, M., Engel, N., Schnitzlein, K., Schnitzlein, M.G. 2016. The AlkaPolP process: Fractionation of various lignocelluloses and continuous pulping within an integrated biorefinery concept. *Chem. Eng. Res. Des.*, 107(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 13-23.
- Hundt, M., Engel, N., Schnitzlein, K., Schnitzlein, M.G. 2014. Combining the effects of pulping severity and alkali concentration to optimize the lignocellulose-based AlkaPolP biorefinery concept. *Bioresour. Technol.*, 166(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 411-419.
- Hundt, M., Engel, N., Schnitzlein, M.G., Schnitzlein, K. 2013a. Lignocellulose feedstock biorefinery based on alkaline polyol pulping. *Chem. Ing. Tech.*, 85(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 758-763.
- Hundt, M., Schnitzlein, K., Schnitzlein, M.G. 2013b. Alkaline polyol pulping and enzymatic hydrolysis of softwood: Effect of pulping severity and pulp properties on cellulase activity and overall sugar yield. *Bioresour. Technol.*, 134(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 307-315.
- Iakovlev, M., van Heiningen, A. 2012. Efficient Fractionation of Spruce by SO₂-Ethanol-Water Treatment: Closed Mass Balances for Carbohydrates and Sulfur. *ChemSusChem*, 5(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 1625-1637, S1625/1-S1625/4.
- Ma, Y., Hummel, M., Maattanen, M., Sarkilahti, A., Harlin, A., Sixta, H. 2016. Upcycling of waste paper and cardboard to textiles. *Green Chem.*, 18(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 858-866.
- Michud, A., Hummel, M., Sixta, H. 2015. Influence of molar mass distribution on the final properties of fibers regenerated from cellulose dissolved in ionic liquid by dry-jet wet spinning. *Polymer*, 75(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 1-9.
- Nieminen, K., Paananen, M., Sixta, H. 2014. Kinetic Model for Carbohydrate Degradation and Dissolution during Kraft Pulping. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 11292-11302.
- Sixta, H., Michud, A., Hauru, L., Asaadi, S., Ma, Y., King, A.W.T., Kilpelainen, I., Hummel, M. 2015. Ioncell-F: a high-strength regenerated cellulose fiber. *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 30(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 43-57.

- Uraki, Y., Sano, Y. 1999. Polyhydric alcohol pulping at atmospheric pressure. An effective method for organosolv pulping of softwoods. *Holzforschung*, 53(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 411-415.
- 5 Wise, L.E., Murphy, M., D'Addieco, A.A. 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Pap. Trade J.*, 122(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 35-43.
- 10 Yamamoto, M., Iakovlev, M., van Heiningen, A. 2014a. The effect of chemical and physical characteristics of spruce SEW pulps on enzymatic hydrolysis. *Cellulose* (Dordrecht, Países Bajos), 21(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 3395-3407.
- 15 Yamamoto, M., Niskanen, T., Iakovlev, M., Ojamo, H., van Heiningen, A. 2014b. The effect of bark on sulfur dioxide-ethanol-water fractionation and enzymatic hydrolysis of forest biomass. *Bioresour. Technol.*, 167(Copyright (C) 2016 American Chemical Society (ACS). Todos los derechos reservados.), 390-397.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la conversión de material de desecho celulósico en un producto de celulosa reciclado que comprende las etapas de

- cocer el material de desecho en un licor de cocción para retirar lignina del material de desecho y proporcionar una pulpa deslignificada,
- disolver la pulpa deslignificada en un líquido iónico para proporcionar un aditivo de hilatura adecuado para hilatura por inyección en seco-en húmedo, y
- someter el aditivo de hilatura a una etapa de procesamiento adicional para proporcionar un producto de celulosa reciclado, seleccionándose dicha etapa adicional del grupo de
 - hilar fibras de celulosa para su uso en materiales textiles a partir de la disolución,
 - extruir un producto en película para su uso en envasado,
 - regenerar el aditivo de hilatura como hidrogel y
 - regenerar el aditivo de hilatura como aerogel,

en el que el licor de cocción comprende glicerol alcalino.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el material de desecho celulósico se deriva de pulpa mecánica, tal como TMP o CTMP de madera de coníferas.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de desecho celulósico se selecciona del grupo de periódicos, encartes de periódicos, directorios, tales como directorios telefónicos, libros, por ejemplo, libros de tapa blanda, revistas, catálogos, cupones, pósteres y una mezcla de los mismos.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el componente alcalino del glicerol alcalino se selecciona de KOH y NaOH, y en el que el glicerol alcalino y el material celulósico tienen una razón de líquido con respecto a sólido de 2 a 15, preferiblemente de 3 a 6.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cocción se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 160 °C a 200 °C, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 170 °C a 180 °C, de manera adecuada a una temperatura de 170 °C o 180 °C, y opcionalmente la cocción se lleva a cabo durante un periodo de 30 minutos a 300 minutos, preferiblemente durante un periodo de 60 a 180 minutos, particularmente durante un periodo de 60 minutos o 120 minutos o 180 minutos.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido alcalino del licor comprende del 2 al 20 % en peso del líquido, preferiblemente entre el 5 y el 10 % en peso del líquido.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pulpa deslignificada comprende del 1 al 15 % en peso de lignina, preferiblemente desde el 3,1 hasta el 13,21 % en peso de lignina, particularmente del 5 al 10 % en peso de lignina, de manera adecuada el 3,1, el 4,6, el 6,1, el 4,27, el 6,02 o el 13,21 % en peso de lignina.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el líquido iónico es un líquido iónico a base de superbase, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en [DBNH][OAc] y [MTBDH][OAc].

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pulpa deslignificada se somete a un tratamiento con ácidos para retirar cenizas antes de la disolución en el líquido iónico.

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo de hilatura en disolución tiene un contenido de cenizas en el intervalo del 0,05 % en peso al 5 % en peso, preferiblemente del 0,5 % en peso al 3 % en peso.

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la pulpa deslignificada tiene una viscosidad de 250 - 700 ml/g, preferiblemente 400 - 500 ml/g.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo de hilatura tiene una viscosidad a cizalladura cero en el intervalo de 10.000 a 60.000 Pa. s, preferiblemente en el intervalo de 20.000 a 40.000.

13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo de hilatura tiene un punto de cruce que tiene una frecuencia angular en el intervalo de $0,2$ a 5 s^{-1} , preferiblemente de $0,5$ a 2 s^{-1} .
- 5 14. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el aditivo de hilatura tiene un punto de cruce que tiene un módulo dinámico en el intervalo de 1000 a 7000 Pa , preferiblemente de 2000 a 5000 Pa .
- 10 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento de hilatura es el procedimiento loncell-F.
16. Fibras hiladas producidas mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que las fibras tienen un título en el intervalo de $0,5$ a 5 dtex , preferiblemente de $0,8$ a $1,3\text{ dtex}$.
- 15 17. Fibras hiladas según la reivindicación 16, en las que las fibras tienen tenacidades condicionadas $> 35\text{ cN/tex}$, preferiblemente $> 40\text{ cN/tex}$ y en las que las fibras tienen una razón de tenacidad en húmedo con respecto a en seco de $> 0,7$, preferiblemente $> 0,85$.
- 20 18. Uso de las fibras hiladas según cualquiera de las reivindicaciones 16 a 17 para la preparación de un producto de fibras, opcionalmente en el que el producto de fibras se selecciona del grupo que consiste en materiales textiles y materiales no tejidos o el producto de fibras es una fibra precursora para fibras de carbono.
- 25 19. Producto en película seleccionado del grupo que consiste en un envasado, un recubrimiento, una membrana, y un separador en baterías producido mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
20. Hidrogel producido mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.
21. Aerogel producido mediante el método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.

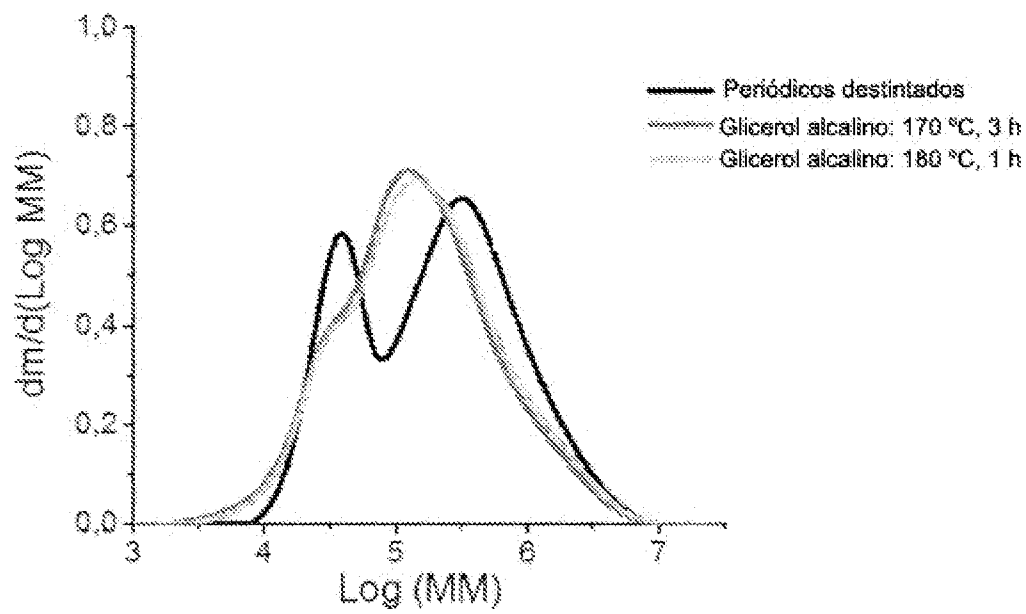


Fig. 1

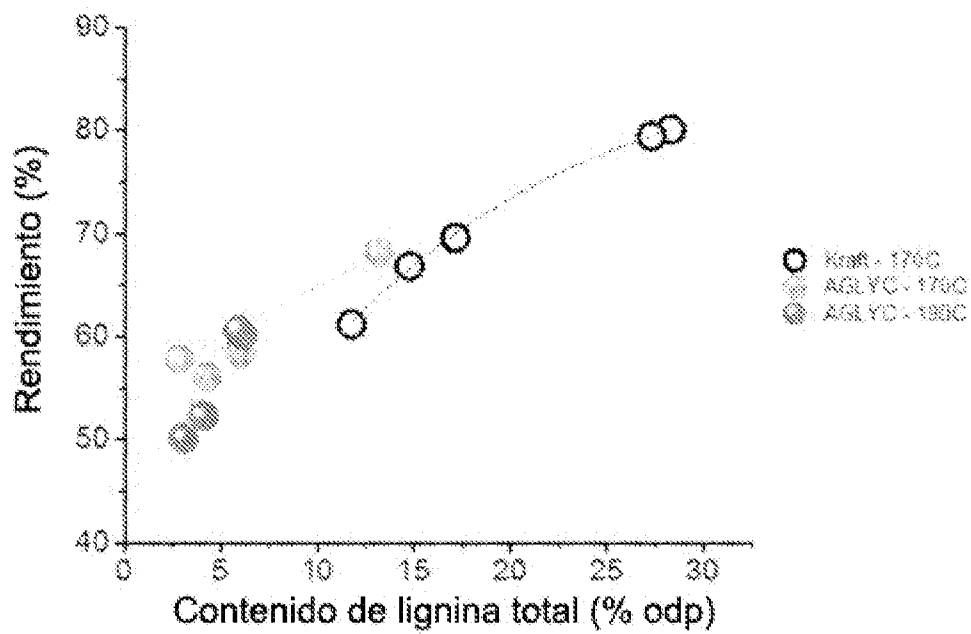


Fig. 2

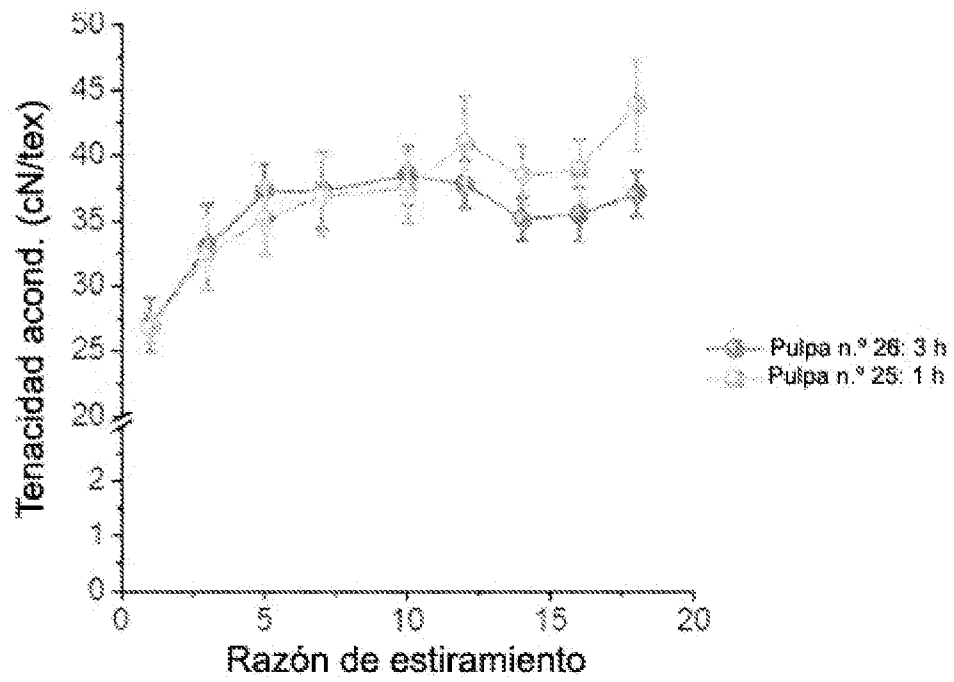


Fig. 3a

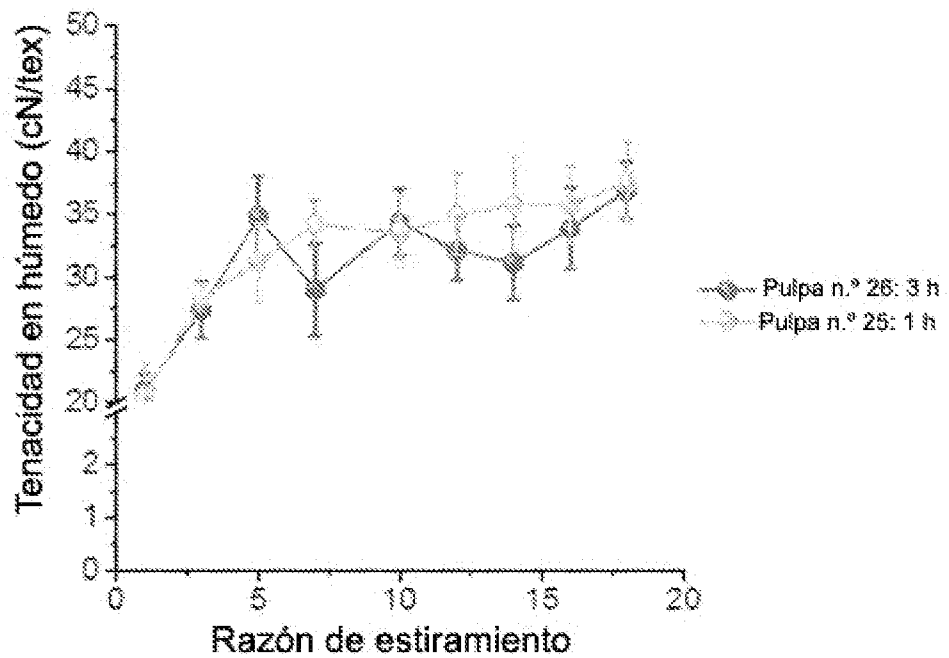


Fig. 3b

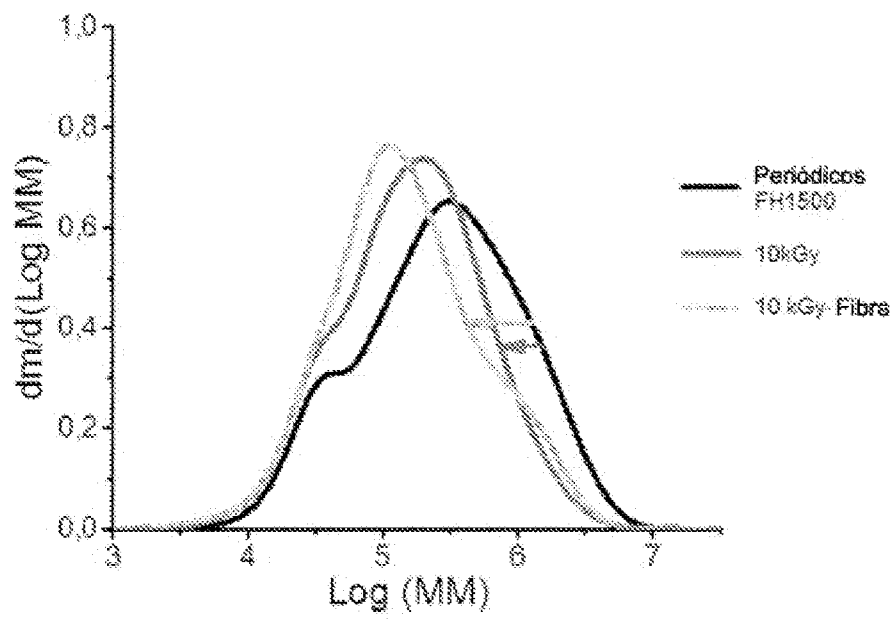


Fig. 4

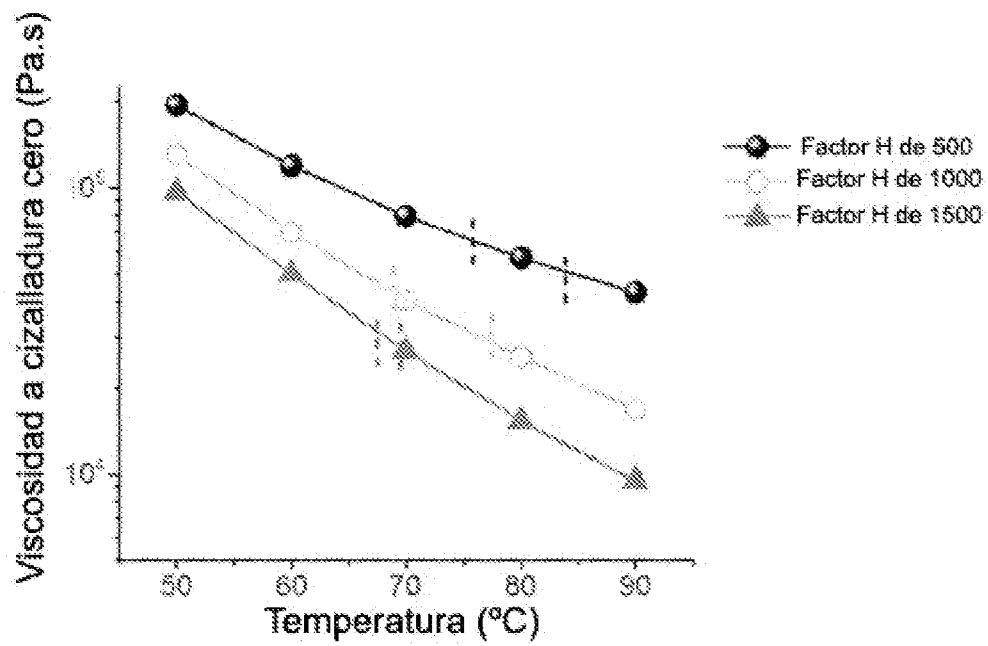


Fig. 5

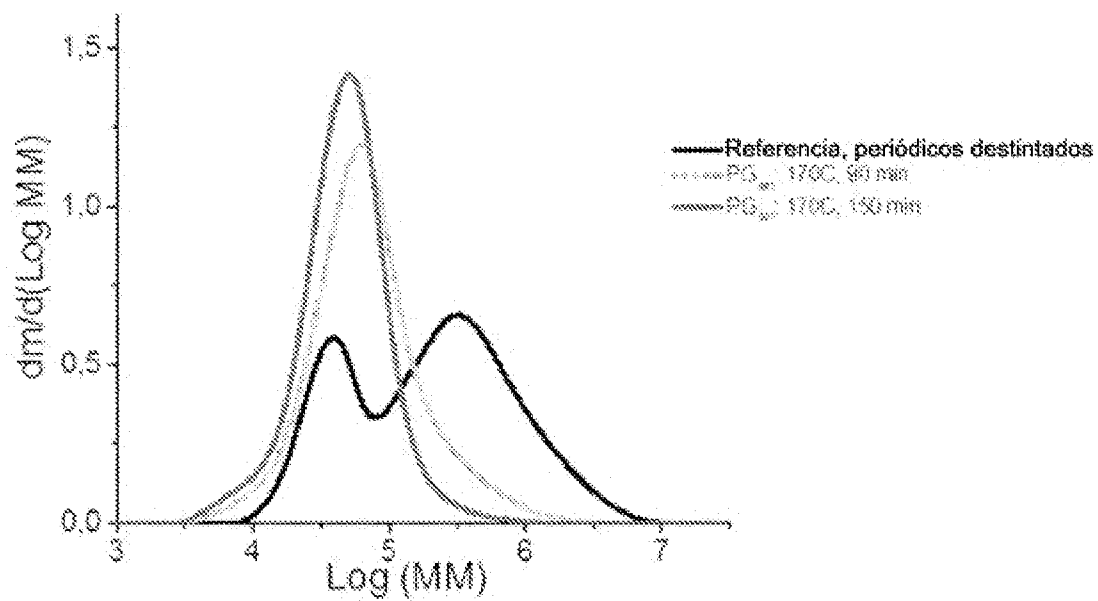


Fig. 6

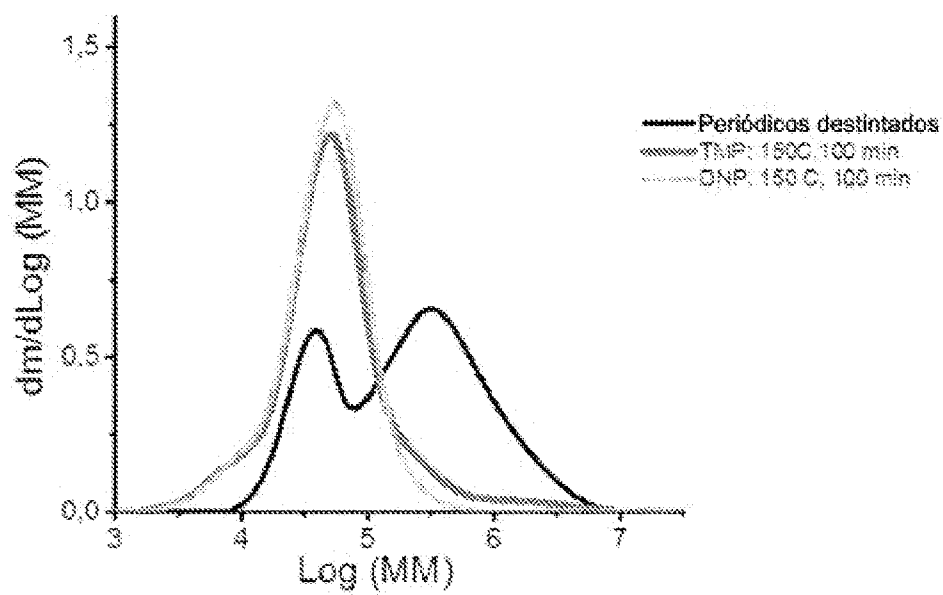


Fig. 7

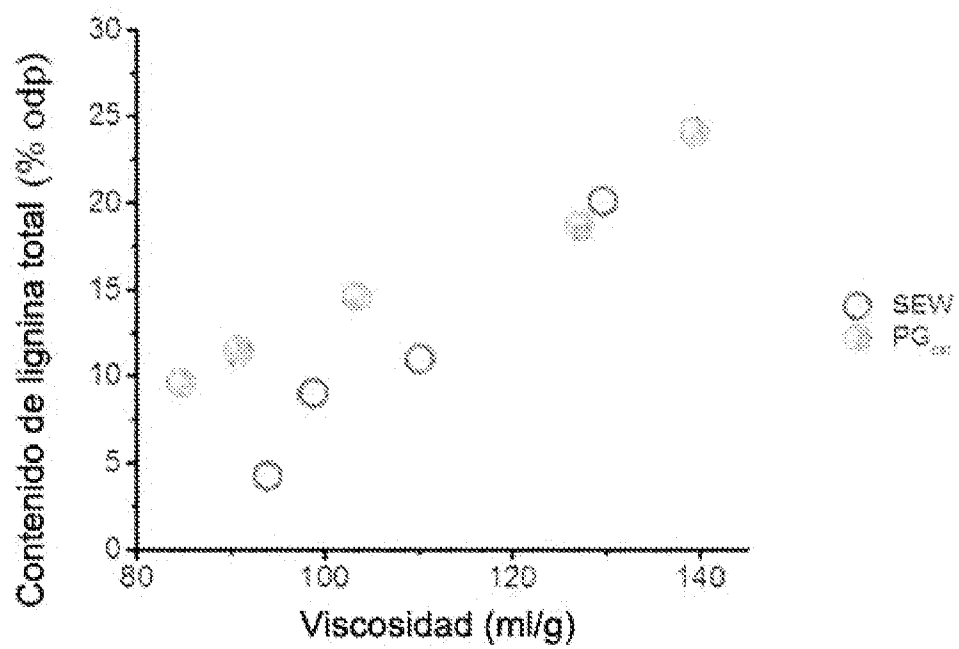


Fig. 8