

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 368**

51 Int. Cl.:

C08B 1/00 (2006.01)

C08J 3/09 (2006.01)

D01F 2/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.06.2011 PCT/GB2011/051160**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.01.2012 WO12004583**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2011 E 11730401 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2025 EP 2591007**

54 Título: **Proceso de producción de artículos moldeados de celulosa**

30 Prioridad:

07.07.2010 GB 201011444

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

05.05.2025

73 Titular/es:

**FUTAMURA CHEMICAL UK LIMITED (100.00%)
Station Road Wigton
Cumbria CA7 9BG, GB**

72 Inventor/es:

**COCKROFT, MARTIN y
MARSHALL, COLIN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 3 015 368 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

Proceso de producción de artículos moldeados de celulosa

5 La presente invención se refiere en general a procesos para preparar artículos moldeados de celulosa, tales como fibras, que involucran el uso de una sustancia dopante que comprende celulosa, líquido iónico y un cosolvente de carácter aprótico.

10 La celulosa puede extraerse de materiales naturales y transformarse en artículos moldeados, tales como fibras. Las fibras de celulosa conocidas como fibras de rayón se han usado en la fabricación de textiles desde principios del siglo XX.

15 Uno de los métodos más comúnmente usados para producir fibras de celulosa consiste en disolver celulosa de madera, algodón, cáñamo u otras fuentes naturales en álcali y disulfuro de carbono para obtener una solución llamada viscosa. Este líquido se filtra y se vuelve a filtrar para maximizar la pureza del material y mejorar la calidad de la fibra. Posteriormente, la viscosa se dosifica a través de una hilera en un baño de ácido sulfúrico diluido y sulfato de sodio para regenerar la celulosa de la viscosa.

20 Los disolventes que se usan en los procesos tradicionales de fabricación de fibras de rayón son problemáticos por varias razones. Por ejemplo, su coste es elevado. Además, su fuerza iónica es elevada y deben tomarse medidas para prevenir la formación de subproductos no deseados. Por ejemplo, esos disolventes pueden tener que almacenarse y manipularse en ambientes inertes. Además, los recipientes en donde se almacenan y usan estos disolventes deben estar fabricados con materiales de gran resistencia química.

25 Se ha intentado identificar nuevos disolventes que puedan usarse para disolver la celulosa. Un grupo de materiales prometedores en este campo son los líquidos iónicos.

30 EP1458805 divulga procesos para disolver celulosa en sustancias dopantes que comprenden líquido iónico y que están sustancialmente libres de otros materiales, especialmente bases que contienen nitrógeno, agua y otros disolventes. Aunque la celulosa es soluble en las sustancias dopantes divulgadas en EP1458805, dichas sustancias dopantes son muy viscosas. Esta elevada viscosidad limita la utilidad de estas sustancias dopantes en los equipos que se usan para disolver y colar la celulosa usando el proceso de la viscosa. Además, las sustancias dopantes divulgadas en EP1458805 están preferiblemente libres de agua y otros disolventes y así incluyen una alta proporción de líquido iónico costoso. Por este motivo, el coste de preparación de las láminas de celulosa a partir de las sustancias dopantes divulgadas en EP1458805 es relativamente elevado.

35 US2009/0084509 divulga un proceso en donde se emplean sustancias dopantes que comprenden líquido iónico y un cosolvente prótico o aprótico. Una vez más, la celulosa era soluble en esas sustancias dopantes. Sin embargo, los bajos niveles de viscosidad solamente se mostraban cuando se disolvía una baja cantidad de celulosa en esas sustancias dopantes. Además, se necesitaron altas temperaturas, de más de 100 °C, para provocar la disolución de la celulosa en las sustancias dopantes ejemplificadas en el documento. La mayoría de las sustancias dopantes ejemplificadas en US2009/0084509 que presentaban buenos índices de disolución de celulosa incluían líquido iónico como componente principal. Lo ideal sería reducir la cantidad de líquidos iónicos costosos que se usan en las sustancias dopantes para celulosa. JP2009203467 divulga la disolución de celulosa en una composición que comprende o bien un líquido iónico que contiene compuesto de imidazolio y un disolvente orgánico de tipo nitrógeno, o bien un líquido iónico y dimetilsulfóxido.

40 La presente invención pretende proporcionar un proceso a escala industrial para la preparación de artículos moldeados de celulosa, tales como fibras, en donde se emplee una sustancia dopante que requiera un aporte aceptablemente bajo de energía térmica para permitir la disolución de la celulosa, que use una cantidad relativamente baja de líquido iónico, que tenga una viscosidad suficientemente baja para permitir su uso con equipos convencionales, tales como maquinaria de fabricación de viscosa, que pueda disolver con fiabilidad cantidades significativas de celulosa, que pueda usarse para disolver pulpas menos refinadas o menos reactivas, que sea estable sin necesidad de almacenamiento en atmósferas inertes, y que pueda modificarse para controlar la densidad y las propiedades mecánicas de los artículos moldeados de celulosa.

45 De la exposición que sigue se desprende que la presente invención subsana algunas o todas las deficiencias antes mencionadas, al tiempo que proporciona numerosas ventajas adicionales no contempladas hasta ahora.

50 Así, de acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso para producir artículos moldeados de celulosa en donde a) la celulosa se disuelve al menos parcialmente a una temperatura de 70 °C o menor en una mezcla que comprende un líquido iónico y un cosolvente para formar una solución de celulosa que comprende de 5 a 15 % en peso de celulosa, en donde dicho cosolvente comprende un componente aprótico polar y en donde la sustancia dopante comprende entre más de 20 % y menos de 50 % de líquido iónico en peso de la sustancia dopante, y en donde el grado de polimerización de la celulosa es menor a 700, y b) los artículos moldeados de celulosa se moldean a partir de la solución de celulosa.

Los artículos moldeados que se producen de acuerdo con los procesos de la presente invención son preferiblemente fibras. Otros productos que también pueden formarse son cuerdas, hilos, telas o filtros de cigarrillos. Estos otros productos pueden formarse directamente a partir de la solución de celulosa, o pueden formarse a partir de fibras hiladas a partir de la solución de celulosa.

5 Para evitar cualquier duda, el término "artículos moldeados" no abarcará las hojas, películas, láminas o similares de celulosa.

10 La disolución de la celulosa tiene lugar preferiblemente en un recipiente o cámara de reacción. Ventajosamente, la sustancia dopante es relativamente inerte con respecto a los materiales de los que se forman convencionalmente tales recipientes y tanques, y así pueden emplearse aparatos que habrían sido incompatibles con los métodos tradicionales de disolución de la celulosa.

15 La energía térmica necesaria para lograr la disolución de la celulosa en la sustancia dopante puede proporcionarse usando cualquier medio conocido en la técnica, incluyendo aparatos de intercambio de calor o radiación de microondas. Mientras que las temperaturas de disolución de 100 °C constituyen mejoras considerables con respecto a los procesos de las técnicas anteriores, la presente invención permite ventajosamente la disolución de la celulosa a temperaturas de aproximadamente 70 °C o menores. En realizaciones preferidas de la presente invención, la temperatura de disolución está en el rango de estos máximos y mínimos del orden de
20 aproximadamente 25 °C o más, aproximadamente 30 °C o más, aproximadamente 40 °C o más, aproximadamente 50 °C o más o aproximadamente 60 °C o más.

25 Adicionalmente, las sustancias dopantes usadas en los procesos de la presente invención no son generalmente reactivas con el aire y así, no hay necesidad de proporcionar un manto de gas inerte cuando dichas sustancias dopantes están siendo almacenadas, manipuladas o usadas.

30 En realizaciones preferidas de la presente invención, la celulosa está totalmente disuelta en la sustancia dopante. Sin embargo, se podrán realizar realizaciones funcionales de la invención cuando una proporción de celulosa permanezca en forma sólida o semisólida. Dependiendo de las propiedades deseadas de los artículos moldeados que se vayan a producir, se pueden tolerar diferentes cantidades de celulosa no disuelta en la solución de celulosa. Adicionalmente, el material celulósico sólido o semisólido puede eliminarse por filtración de la solución antes de que se formen los artículos moldeados. Alternativamente, la disolución total puede lograrse en los procesos de la presente invención aumentando la temperatura de la solución, preferiblemente a temperaturas no mayores a 100 °C.

35 Los procesos de la presente invención usan ventajosamente sustancias dopantes que no incluyen necesariamente líquidos iónicos como constituyentes principales, con el fin de presentar velocidades de disolución aceptables. La cantidad de líquido iónico en la sustancia dopante es menor a 50 % en peso de la sustancia dopante.

40 En US2009/0084509, se informó de que los disolventes consistentes en líquido iónico y disolvente aprótico en relaciones de 20:80 y 50:50 en peso del disolvente eran en gran medida incapaces de disolver la celulosa a temperaturas de 105 °C.

45 Se ha descubierto que la celulosa puede disolverse a temperaturas de 70 °C en las sustancias dopantes usadas en los procesos de la presente invención que incluyen 20 % y 50 % de líquido iónico en peso de la sustancia dopante.

50 Inesperadamente, se descubrió que cuando se usaban sustancias dopantes que comprendían entre 20 y 50 % de líquido iónico en peso de la sustancia dopante, es decir, más de 20 % o menos de 50 % de la sustancia dopante, se reducía la temperatura necesaria para provocar la disolución de la celulosa. En realizaciones especialmente preferidas de la presente invención, la sustancia dopante comprende de aproximadamente 25 % a aproximadamente 45 % de líquido iónico, de aproximadamente 25 % a aproximadamente 40 % de líquido iónico, o más preferiblemente, de aproximadamente 25 % a aproximadamente 35 % de líquido iónico en peso de la sustancia dopante.

55 En los procesos de la presente invención, se puede preparar la sustancia dopante y añadir celulosa dentro de la misma. Sin embargo en una realización especialmente preferida, la celulosa y el componente aprótico polar del cosolvente se premezclan antes de ser contactados con el líquido iónico para formar la solución de la sustancia dopante y de celulosa. Esto permite que el componente aprótico polar, que funciona como agente de hinchamiento intersticial, promueva la rápida disolución de la celulosa en la sustancia dopante.

60 El cosolvente puede consistir exclusiva o esencialmente en el componente aprótico polar, o puede incluir otros materiales en cantidades suficientes para impartir un efecto químico sobre la sustancia dopante.

65 Puede incluirse cualquier componente aprótico polar. Los componentes apróticos polares particularmente preferidos incluyen dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilacetamida (DMAc), tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida

(DMF), formamida, N-óxido de N-metilmorfolina, piridina, acetona, dioxano, N-metilpirrolidona, sulfona de piperilina y hexametilfosforamida o mezclas de los mismos; (por sus siglas en inglés, respectivamente).

5 En disposiciones en donde el cosolvente comprende componentes adicionales además del componente aprótico polar, puede incluirse cualquier material o materiales siempre que su inclusión en la sustancia dopante no afecte negativamente a la solubilidad de la celulosa hasta el punto de que se requiera una temperatura de disolución mayor de 70 °C para disolver al menos parcialmente la celulosa.

10 En una realización preferida, se incluye una base en la sustancia dopante además del componente aprótico polar. La base es preferiblemente orgánica y puede contener opcionalmente heteroátomos. En una realización especialmente preferida, la base es una base que contiene nitrógeno tal como amoníaco, piperidina, morfolina, dietanolamina o trietanolamina, piridina, trietilamina o urea. La base puede estar presente en cantidades en el rango de 1 a 10 % en peso de la sustancia dopante. En realizaciones especialmente preferidas, se incluye de 3 % a 8 % o de 4 % a 7 % de base en peso de la sustancia dopante.

15 El líquido iónico empleado en los procesos de la presente invención puede ser cualquier líquido iónico capaz de usar en la disolución de celulosa. En realizaciones especialmente preferidas, el líquido iónico empleado es cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (acetato de EMIM), por sus siglas en inglés, cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio, cloruro de zinc/cloruro de colina, cloruro de 3-metil-N-butilpiridinio, cloruro de bencildimetil(tetradecil)amonio, clorhidrato de 1-metilimidazol, o mezclas de los mismos.

20 Cuando la celulosa se disuelve en las sustancias dopantes empleadas en los procesos de la presente invención, las soluciones de celulosa resultantes tienen preferiblemente una viscosidad suficientemente comparable a la de las soluciones de viscosa tradicionales para permitir el uso de la maquinaria existente sin necesidad de grandes reequipamientos. En realizaciones preferidas de la presente invención, las soluciones de celulosa tienen una viscosidad de aproximadamente 30000 mPa·s [cP] o menor, preferiblemente dentro del rango de aproximadamente 30000 a aproximadamente 4000 mPa·s [cP], o de aproximadamente 12000 a aproximadamente 5000 mPa·s [cP]. Más preferiblemente, las soluciones de celulosa tienen una viscosidad menor a aproximadamente 25000, menor a aproximadamente 20000, menor a aproximadamente 15000, menor a aproximadamente 10000, menor a aproximadamente 8000, menor a aproximadamente 6000, menor a aproximadamente 4000, o incluso menor a aproximadamente 2000 mPa·s [cP].

35 El grado de polimerización (DP, por sus siglas en inglés) del material celulósico de partida empleado en los procesos de la presente invención puede afectar a la temperatura a la que dicho material celulósico se disuelve, al menos parcialmente, en la sustancia dopante. Aunque generalmente se prefieren los materiales celulósicos que tienen valores de DP más bajos, sorprendentemente la celulosa que tiene valores de DP altos puede procesarse en los métodos de la presente invención. Así, dentro prefirió realizaciones de la invención presente, el DP de la celulosa que empieza el material es menor a 600, 550, 500, 450 o más preferiblemente 400.

40 Una gran ventaja de la presente invención es que pueden procesarse cantidades relativamente elevadas de celulosa. En realizaciones preferidas, la proporción de celulosa presente en la solución de celulosa es de 8 a 12 % o de 9 a 10 % en peso de la solución de celulosa. Para evitar cualquier duda, cuando se hace referencia a la proporción de celulosa presente en la solución de celulosa, la cifra indicada se refiere a la celulosa totalmente disuelta y también a la celulosa no disuelta o parcialmente disuelta, es decir, a la cantidad de celulosa añadida a la sustancia dopante.

50 El material celulósico empleado en los procesos de la presente invención está preferiblemente en forma de pulpa. La pulpa puede obtenerse de cualquier fuente natural, por ejemplo, madera, algodón, bambú, paja, etc. El material celulósico puede ser celulosa, hemicelulosa, almidón, acetato de celulosa o una mezcla de los mismos.

Una vez obtenida una solución de celulosa, puede iniciarse el proceso de formación del artículo. La temperatura a la que tiene lugar la formación del artículo puede ser la misma que la temperatura de la solución, o puede realizarse un paso de ajuste de la temperatura para aumentar o disminuir la temperatura de la solución de celulosa hasta el nivel requerido.

55 La solución de celulosa, antes de la formación del artículo moldeado, puede someterse a un paso de filtración, en donde la solución se fuerza a través de un aparato de filtración para eliminar cualquier impureza o material precipitado o no disuelto. Así, en los procesos de la presente invención sigue siendo posible usar soluciones en donde no se consigue una disolución total.

60 Una vez preparada la solución de celulosa, se le da la forma deseada. En realizaciones preferidas, cuando los artículos moldeados son fibras de celulosa, dichas fibras se forman preferiblemente al extruir la solución de celulosa a través de una hilera, para producir un material fibroso. No obstante, puede emplearse cualquier técnica y aparato de formación de fibras.

65 Asimismo, en realizaciones de la presente invención, en donde se preparan artículos moldeados de celulosa

distinta de fibras a partir de la solución de celulosa, la solución de celulosa puede moldearse, formarse o moldearse en la disposición deseada usando técnicas convencionales conocidas por los expertos en la técnica.

5 Adicionalmente, en realizaciones en donde los artículos celulósicos se forman a partir de fibras preparadas a partir de la solución de celulosa, las fibras de celulosa pueden convertirse en dichos artículos usando cualquier técnica conocida por los expertos en la técnica.

10 La solución de celulosa moldeada se transfiere posteriormente, preferiblemente, a un baño de colada que incluye una primera solución de colada.

En una realización alternativa, la primera solución de colada se añade a la solución de celulosa antes del moldeado.

15 La primera solución de colada comprende una cantidad de no disolvente, idealmente al menos aproximadamente 70 % en peso de la solución de colada. En ciertas realizaciones, el resto está constituido por una mezcla de la sustancia dopante, que preferiblemente tiene esencialmente la misma composición que la sustancia dopante usada para disolver la celulosa.

20 El no disolvente provoca la precipitación, al menos parcial, de la celulosa de la solución de celulosa, expulsando la mayor parte de la sustancia dopante de la solución de celulosa y formando artículos moldeados de celulosa, tales como fibras.

La sustancia dopante presente en la primera solución de colada puede ser aportada únicamente por la solución de celulosa o puede ser añadida a la primera solución de colada.

25 En esta etapa, el material celulósico puede tener aún una temperatura elevada. También se produce un efecto exotérmico cuando la mayoría de los líquidos iónicos entran en contacto con no disolventes, tal como el agua, y así pueden emplearse medios de refrigeración para prevenir que la temperatura de la solución de colada aumente excesivamente. La temperatura de la solución de colada se mantiene preferiblemente a aproximadamente 60 °C o menos.

30 Además, se ha descubierto inesperadamente que las propiedades de los artículos moldeados en los procesos de la presente invención pueden controlarse al ajustar la temperatura de las soluciones de colada. Por ejemplo, si se van a producir fibras de baja densidad, la temperatura de la solución de colada deberá mantenerse alrededor de 40 y 60 °C. Si se van a producir fibras de mayor densidad, la temperatura de la solución de colada deberá mantenerse alrededor de 20 y 30 °C.

35 Los artículos moldeados de celulosa pueden ponerse en contacto con una segunda solución de colada, que contiene una mayor proporción de no disolvente que la primera solución de colada, idealmente al menos alrededor de 90 %, y el resto comprende una mezcla de disolvente que puede o no tener la misma composición que el disolvente usado para preparar la solución de celulosa. Al entrar en contacto los artículos moldeados con esta segunda solución de colada, continuará la precipitación de la celulosa a partir de la sustancia dopante, lo que reducirá aún más la cantidad de dope presente en dichos artículos. Se pueden usar soluciones de colada adicionales, cada una de ellas con una proporción creciente de disolvente, hasta que los artículos de celulosa contengan una proporción aceptablemente baja de disolvente.

40 Al entrar en contacto los artículos de celulosa moldeados con las soluciones de colada, se depositará en la misma sustancia dopante, lo que aumentará la proporción de la sustancia dopante en las soluciones de colada. Para mantener las proporciones predeterminadas de disolvente en los baños de colada, puede retroalimentarse una contracorriente de disolvente a través de las soluciones de colada.

45 Cualquier sustancia que provoque la precipitación de la celulosa de la sustancia dopante puede usarse como disolvente en las soluciones de colada de la presente invención. En disposiciones preferidas, el no disolvente es prótico y ejemplos de materiales próticos que pueden emplearse como no disolventes incluyen agua, etanol, metanol, propanol.

50 La sustancia dopante puede recuperarse de los baños de colada usando cualquier técnica conocida por los expertos en la materia. Por ejemplo, en una realización de la presente invención en donde la sustancia dopante comprende acetato de EMIM como líquido iónico, DMSO como componente aprótico polar y agua como no disolvente, el acetato de EMIM puede separarse del DMSO y del agua usando evaporación en capa fina. Posteriormente, el DMSO y el agua pueden separarse por destilación fraccionada.

55 Los siguientes ejemplos están contemplados para ilustrar aún más ciertas realizaciones de la invención y no son limitantes por naturaleza. Los expertos en la técnica reconocerán, o podrán determinar, usando no mayor a la experimentación rutinaria, numerosos equivalentes a los ejemplos específicos descritos en la presente.

60 **Ejemplo comparativo 1**

ES 3 015 368 T3

Se preparó una sustancia dopante que comprendía DMSO y acetato de EMIM en una relación de 80:20 en peso de la sustancia dopante. Se añadió celulosa con un grado de polimerización (DP) de 380 en una cantidad de 9 % en peso de la solución de celulosa.

- 5 La mezcla se calentó a 90 °C y la celulosa se disolvió casi por completo al cabo de 25 minutos con menos de 10 fibras/gramo y no se observaron grumos ni geles. Esto es sorprendente, dado que en US2009/0084509 se necesitaron temperaturas de 105 °C para provocar la disolución de la celulosa en sustancias dopantes similares.

- 10 Al enfriarse, la solución permaneció fluida, se midió la viscosidad de caída de bola de la solución en un rango de temperaturas, los resultados pueden verse a continuación:

Temperatura (°C)	Velocidad de caída de la bola (s)	Viscosidad (mPa·s [cP])
20	188	33.905
36	87	15.690
55	36	6.492
74	18	3.246
87	11	1.984

Ejemplo comparativo 2

- 15 Se preparó una sustancia dopante con la misma composición que la empleada en el Ejemplo 1. La temperatura máxima de disolución fue de 60 °C. Después de 15 minutos a 60 °C, la celulosa estaba parcialmente disuelta, pero presentaba un contenido de fibra moderadamente alto. Después de 60 minutos a 60 °C, la solución no había cambiado.

20 Ejemplo comparativo 3

- Se preparó una sustancia dopante con la misma composición que las empleadas en los Ejemplos 1 y 2. La temperatura de disolución se aumentó progresivamente y se mantuvo por aproximadamente 15 minutos en cada etapa. En cada etapa se tomó una muestra y se estudió la calidad y estabilidad de la solución. A continuación se ofrecen los resultados:

- 25

Temperatura (°C)	Observaciones
50	La celulosa estaba parcialmente disuelta, pero tenía un contenido moderadamente alto de fibra y estaba turbia. La solución se gelificó al enfriarse a temperatura ambiente.
60	La solución no presentaba turbidez, pero sí un número relativamente elevado de fibras. La solución se gelificó al enfriarse a temperatura ambiente, pero pudo volver a fluidificarse al recalentarse.
70	Según los 60 °C.
75	La solución permaneció turbia debido a un número relativamente alto de fibras pero, a diferencia de las etapas anteriores, no gelificó al enfriarse a temperatura ambiente.
80	Según los 75 °C.
85	A 85 °C, la solución está completamente libre de fibras no disueltas y es estable al enfriarse a temperatura ambiente. En estas condiciones no sería necesaria ninguna filtración.
90	Según los 85 °C.

- Los resultados de esta prueba demuestran que una mezcla que contenga solamente 20 % de líquido iónico en peso puede retener cantidades significativas de celulosa en solución a temperaturas relativamente bajas.

- 30

Ejemplo comparativo 4

- Se preparó una sustancia dopante que comprendía DMSO y acetato de EMIM en una relación de 50:50 en peso de la sustancia dopante. Se añadió celulosa con un grado de polimerización (DP) de 380 en una cantidad de 9 % en peso de la solución de celulosa.

- 35

- Se observó que la viscosidad de las soluciones formadas a partir de una sustancia dopante con una relación en peso de DMSO y acetato de EMIM de 50:50 era mayor a la de las soluciones citadas en los ejemplos anteriores. Se cree que este aumento de la viscosidad resulta en el aumento de la proporción de líquido iónico y/o en la reducción del hinchamiento de la celulosa, como consecuencia de la menor proporción de DMSO empleada. De nuevo, la viscosidad de la solución se midió en un rango de temperaturas:

- 40

ES 3 015 368 T3

Temperatura (°C)	Velocidad de caída de la bola (s)	Viscosidad (mPa·s [cP])
20	698	125.880
38	270	48.693
55	128	23.084
73	49	8.837
93	27	4.869

Estos resultados demuestran que un aumento de la proporción de líquido iónico presente resulta en un aumento de la viscosidad. Sin embargo, los valores de viscosidad obtenidos siguen siendo comparables a los observados en las soluciones de viscosa tradicionales, lo que significa que las soluciones ejemplificadas deberían ser adecuadas para usar en equipos de procesamiento de la viscosa.

Ejemplo 5

Se preparó una sustancia dopante que comprendía DMSO y acetato de EMIM en una relación de 60:40 en peso de la sustancia dopante. Se añadió una cantidad de celulosa con un grado de polimerización (DP) de 380 en una cantidad de 9 % en peso de la solución de celulosa.

Las mediciones de la viscosidad de caída de bola se realizaron en un rango de temperaturas y los resultados se presentan a continuación:

Temperatura (°C)	Velocidad de caída de la bola (s)	Viscosidad (mPa·s [cP])
20	485	87.467
33	229	41.299
45	96	17.313
55	65	11.722
74	34	3.132
93	17	3.066

Ejemplo 6

Se preparó una sustancia dopante que comprendía DMSO y acetato de EMIM en una relación de 70:30 en peso de la celulosa. Se añadió una cantidad de celulosa con un grado de polimerización (DP) de 380 en una cantidad de 9 % en peso de la solución de celulosa.

La temperatura de disolución se aumentó progresivamente y se mantuvo por aproximadamente 15 minutos en cada etapa. En cada etapa se tomó una muestra y se estudió la calidad y estabilidad de la solución. A continuación se ofrecen los resultados:

Temperatura (°C)	Observaciones
40	La celulosa se disolvió casi totalmente, con unas pocas fibras pequeñas aún presentes y una solución ligeramente turbia; al enfriarse a temperatura ambiente, la solución permaneció fluida y estable, pero requeriría filtración antes de la formación de fibras.
50	Según los 40 °C.
55	A 55 °C la solución está completamente libre de fibras no disueltas y es estable/fluida al enfriarse a temperatura ambiente, en estas condiciones no sería necesaria la filtración.

Estos resultados muestran la sorprendente reducción de las temperaturas de disolución de la celulosa cuando se emplea el proceso de la presente invención. La disolución total se observó después de 45 minutos a solamente 55 °C.

Las mediciones de caída de bola se realizaron en un rango de temperaturas cuyos resultados se presentan a continuación:

Temperatura (°C)	Velocidad de caída de la bola (s)	Viscosidad (mPa·s [cP])
20	308	55.546
36	115	20.740
55	51	9.198
74	24	4.328
93	12	2.164

En la Figura 1 se presenta un gráfico que ilustra las velocidades de caída de las bolas indicadas en los Ejemplos 1, 4, 5 y 6.

Ejemplo 7

5 Se preparó una sustancia dopante que comprendía DMSO y acetato de EMIM en una relación de 75:25 en peso de la sustancia dopante. Se añadió una cantidad de celulosa con un grado de polimerización (DP) de 380 en una cantidad de 9 % en peso de la solución de celulosa. La temperatura de disolución se aumentó progresivamente y se mantuvo por aproximadamente 15 minutos en cada etapa. En cada etapa se tomó una muestra y se estudió la calidad y estabilidad de la solución. A continuación se ofrecen los resultados:

Temperatura (°C)	Observaciones
40	La solución no presentaba turbidez, pero sí un número relativamente elevado de fibras, y gelificaba al enfriarse a temperatura ambiente.
50	Según los 40 °C.
60	La solución permaneció turbia debido a un contenido moderadamente alto de fibra. A diferencia de las etapas anteriores, la solución no se gelificó al enfriarse a temperatura ambiente.
70	A 70 °C la solución está completamente libre de fibras no disueltas y es estable al enfriarse a temperatura ambiente.

10 **Ejemplo comparativo 8**

Se realizaron pruebas para investigar la estabilidad de las soluciones de celulosa empleadas en algunos de los procesos descritos anteriormente.

15 Dichas soluciones comprendían sustancias dopantes con una relación de DMSO a acetato de EMIM de 80:20 y 50:50 en peso del dopante. Se incluyó en la solución una cantidad de celulosa con un grado de polimerización (DP) de 380 en una cantidad de 9 % en peso de la solución de celulosa.

20 Posteriormente, se realizaron mediciones de la velocidad de caída de las bolas en estas soluciones a distintas temperaturas, tanto en un ambiente atmosférico (es decir, en presencia de aire) como en un ambiente protegido. El ambiente protegido se estableció proporcionando un manto de nitrógeno y un vacío. Los resultados de estas mediciones se proporcionan en la Figura 2.

25 Aunque la prueba de caída de la bola se usa para medir la viscosidad de un líquido, la viscosidad también proporciona una indicación útil de la estabilidad de las sustancias dopantes y las soluciones de celulosa. Como puede verse en el gráfico de la Figura 2, el efecto que el ambiente protegido tuvo sobre la velocidad de caída de la bola fue insignificante. Por consiguiente, esto sugiere que las sustancias dopantes pueden almacenarse, manipularse y usarse sin necesidad de proporcionar una atmósfera inerte.

30 **Ejemplo 9**

Se preparó una solución con la composición descrita en el Ejemplo 6. Se midió la viscosidad de esa solución a 55 °C y la velocidad de caída de la bola fue de 50 segundos.

35 La solución se almacenó en un horno a 55 °C en condiciones atmosféricas ambientales y se midió la viscosidad al cabo de 11 y 23 días. Después de 11 días, no se observó ninguna reducción de la viscosidad. Al cabo de 23 días, la viscosidad se había reducido a 48 segundos. Por lo tanto, parece que las soluciones empleadas en los procesos de la presente invención exhiben solamente un grado menor de degradación térmica, especialmente cuando se comparan con una sustancia dopante iónica-líquida pura, y son por lo tanto adecuadas para su uso repetido en la formación de artículos moldeados de celulosa.

Ejemplo 10

45 Se había observado que la tasa de oxidación de soluciones líquidas iónicas puras sometidas a mezclas de alto esfuerzo de corte en condiciones atmosféricas ambientales era inaceptablemente alta. Para minimizar la oxidación, ha sido necesario eliminar el oxígeno del ambiente antes de iniciar la mezcla de alto esfuerzo de corte.

50 Para investigar si las soluciones empleadas en los procesos de la presente invención eran susceptibles a la oxidación durante la mezcla de alto esfuerzo de corte, se preparó una solución con la misma composición que la descrita en el Ejemplo 6 anterior.

55 La viscosidad de la solución se midió a 60 °C y resultó ser de 43 segundos (velocidad de caída de la bola). La solución se agitó a 2000 rpm por tres horas bajo un manto de nitrógeno, para excluir la presencia de oxígeno. La temperatura de la solución se mantuvo a 60 °C. Como era de esperar, la viscosidad de la solución no varió.

Se repitió el mismo procedimiento, salvo que la solución se agitó por tres horas en condiciones atmosféricas

ambientales. Sorprendentemente, la viscosidad de la solución no varió. Estas pruebas se repitieron a 90 °C y el resultado fue el mismo, es decir, que las soluciones empleadas en los procesos de la presente invención no eran susceptibles de oxidación cuando se agitaban en condiciones de alto esfuerzo de corte.

Ejemplo 11

Se realizaron pruebas para investigar el efecto de cantidades variables de celulosa en la viscosidad de las soluciones empleadas en los procesos de la presente invención. Se prepararon soluciones que incluían celulosa y una sustancia dopante. La sustancia dopante consistía en DMSO y acetato de EMIM en una relación de 70:30 en peso de la sustancia dopante. La solución incluía celulosa en concentraciones en el rango de 9,0 a 9,9 % en peso de la solución de celulosa.

En cada una de estas soluciones se realizaron mediciones de la viscosidad a la velocidad de caída de la bola en un rango de temperaturas. Estas mediciones se proporcionan en la Figura 3.

Como puede verse en ese gráfico, a temperaturas más bajas, la proporción de celulosa incluida en la solución tiene un efecto notable sobre la viscosidad. Sin embargo, a medida que se incrementan las temperaturas, el efecto sobre la viscosidad de la concentración de celulosa se hace cada vez más insignificante en las soluciones empleadas en los procesos de la presente invención.

Ejemplo 12

Se realizaron pruebas para investigar el efecto del grado de polimerización (DP) de la celulosa en la viscosidad de las soluciones empleadas en los procesos de la presente invención.

Se prepararon soluciones que incluían celulosa y una sustancia dopante. Las sustancias dopantes consistían en DMSO y acetato de EMIM en una relación de 70:30 en peso del dopante. Las soluciones incluían 9,0 % de celulosa en peso de la solución de celulosa. Las soluciones variaban en función del DP de la celulosa.

Para cada una de las soluciones, se determinó la temperatura necesaria para alcanzar una viscosidad de 50 segundos (velocidad de caída de la bola) y los resultados se proporcionan en la Figura 4.

Aunque es preferible usar celulosa con un DP baja (por ejemplo, 300-400), ya que puede obtenerse una solución de baja viscosidad a una temperatura relativamente baja, los resultados mostrados en la Figura 4 confirman que la celulosa con un DP más alto, que puede haber sido inadecuada para usar en sustancias dopantes líquidas iónicas convencionales, puede disolverse con solamente un ligero aumento de la temperatura de disolución.

Ejemplo 13

Se investigó el efecto de la temperatura del baño de colada sobre la calidad y la estructura de la celulosa al preparar una solución de celulosa que incluía celulosa y una sustancia dopante. La sustancia dopante consistía en DMSO y acetato de EMIM en una relación de 70:30 en peso de la sustancia dopante. La solución de celulosa incluía 9,0 % de celulosa en peso de la solución de celulosa.

La solución de celulosa se coló, usando una placa de vidrio y una cuchilla de colado, en baños de agua pura que tenían diferentes temperaturas, cada una de ellas en el rango de 20 °C a 50 °C. Se analizaron las películas resultantes y se hicieron las siguientes observaciones:

Temperatura de la solución de colada (°C)	Densidad de la película	Comentarios
20	1,64	Se formó un gel húmedo transparente, que al secarse produjo una película cristalina y brillante.
30	1,5	El gel húmedo formado era ligeramente más opaco aunque se secó transparente. La película resultante era ligeramente menos brillante que la producida en la solución de colada a 20 °C.
40	/	Según los 30 °C.
50	1,41	El gel húmedo era muy opaco y nebuloso y seguía siéndolo al secarse.

Así, se ha comprobado que la densidad de las películas de celulosa puede controlarse al ajustar la temperatura de la solución. Aunque los procesos de la presente invención resultan en la preparación de artículos moldeados tales como fibras y no películas, parece probable que la temperatura de los baños de colada tenga el mismo efecto sobre la densidad de las fibras.

ES 3 015 368 T3

La temperatura de la solución de celulosa que pasa a las soluciones de colada es probable que tenga una temperatura mayor a 50 °C. Además, con la mayoría de los líquidos iónicos y no disolventes se produce una reacción exotérmica cuando entran en contacto. Por consiguiente, deben tomarse medidas para garantizar que la temperatura de las soluciones de colada se mantiene al nivel predeterminado.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir artículos moldeados de celulosa en donde:

5 a) la celulosa se disuelve, al menos parcialmente, a una temperatura igual o menor a 70 °C en una mezcla que comprende un líquido iónico y un cosolvente para formar una solución de celulosa que comprende de 5 a 15 % en peso de celulosa, en donde dicho cosolvente comprende un componente aprótico polar, y en donde la mezcla comprende de más de 20 % a menos de 50 % de líquido iónico en peso de la mezcla, y en donde el grado de polimerización de la celulosa es menor a 700, y

10 b) se moldean artículos moldeados de celulosa a partir de la solución de celulosa.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde los artículos moldeados son fibras, opcionalmente en donde el proceso comprende además: c) conformar las fibras de celulosa producidas en el paso b) en un artículo; y

15 opcionalmente en donde el artículo es una cuerda, hilo, tela o filtro de cigarrillo.

3. El proceso de la reivindicación 1, en donde los artículos moldeados son cuerdas, hilos, telas o filtros de cigarrillos.

4. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el paso a) y/o el paso b) se realizan en

20 condiciones atmosféricas ambientales.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la sustancia dopante comprende entre 25 y 45 % de líquido iónico en peso de la sustancia dopante, opcionalmente de 25 a 40 % de líquido iónico en peso de la sustancia dopante, opcionalmente de 25 a 35 % de líquido iónico en peso de la sustancia dopante.

25

6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la celulosa y el componente aprótico polar se mezclan previamente a la formación de la sustancia dopante.

7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el cosolvente consiste exclusiva o

30 esencialmente en el componente aprótico polar; y/o en donde el componente aprótico polar se selecciona del grupo que consiste en dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano (THF), dimetilacetamida (DMAc), dimetilformamida (DMF), óxido de N-metilmorfolina, piridina, acetona, dioxano, N-metilpirrolidona, sulfona de piperilina y hexametilfosforamida, o mezclas de los mismos.

8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la sustancia dopante comprende una base, opcionalmente en donde la base es una base que contiene nitrógeno, que puede seleccionarse del grupo que

35 consiste en piridina, amoníaco, piperidina, morfolina, dietanolamina o trietanolamina, trietilamina, urea o mezclas de las mismas, opcionalmente en donde la base está presente en una cantidad de 1 a 10 % en peso de la sustancia dopante, opcionalmente del 3 al 8 % en peso de la sustancia dopante.

9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el líquido iónico se selecciona del grupo que

40 consiste en cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (acetato de EMIM), cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-alil-3-metilimidazolio, cloruro de zinc/cloruro de colina, cloruro de 3-metil-N-butilpiridinio, cloruro de bencildimetil(tetradecil)amonio, clorhidrato de 1-metilimidazol o mezclas de los mismos.

45

10. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el grado de polimerización de la celulosa es 500 o menor, opcionalmente 400 o menor.

11. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la solución de celulosa comprende de 8 a 12

50 % de celulosa en peso de la solución de celulosa; y/o

en donde la solución de celulosa se filtra antes del paso b); y/o

55 en donde la solución de celulosa obtenida en el paso a) se moldea antes del paso b).

12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el paso b) comprende poner en contacto la

60 solución de celulosa con una primera solución de colada que comprende un disolvente para producir artículos moldeados de celulosa regenerada, opcionalmente en donde el disolvente es agua y además, opcionalmente en donde la primera solución de colada se mantiene a una temperatura de 60 °C o menor, opcionalmente a una temperatura de 35 °C o menor.

13. El proceso de la reivindicación 12, en donde la primera solución de colada comprende 70 % o más de no

65 disolvente en peso de la primera solución de colada; y/o en donde la primera solución de colada comprende una mezcla de disolvente que comprende líquido iónico y un cosolvente, el cosolvente comprende un componente aprótico polar, opcionalmente en donde la mezcla de disolvente tiene esencialmente la misma composición que el disolvente en donde se disuelve al menos parcialmente la celulosa en el paso a) de la reivindicación 1.

- 5 14. El proceso de la reivindicación 12 o la reivindicación 13, en donde los artículos moldeados de celulosa regenerada se retiran de la primera solución de colada y se ponen en contacto con una segunda solución de colada, dicha segunda solución de colada comprende una mayor proporción de no disolvente que dicha primera solución de colada; y/o en donde la proporción de no disolvente presente en la primera y segunda soluciones de colada se mantiene por el suministro de un flujo contracorriente de no disolvente a la primera y segunda soluciones de colada.
- 10 15. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde el líquido iónico se recupera de la primera y/o segunda soluciones de colada al retirar una porción de dichas primera y/o segunda soluciones de colada y al realizar la evaporación en capa fina para extraer líquido iónico de las mismas para dejar una mezcla de no disolvente y cosolvente de la sustancia dopante, opcionalmente en donde el cosolvente se recupera de la mezcla de no disolvente y cosolvente usando destilación fraccionada.

DIBUJOS

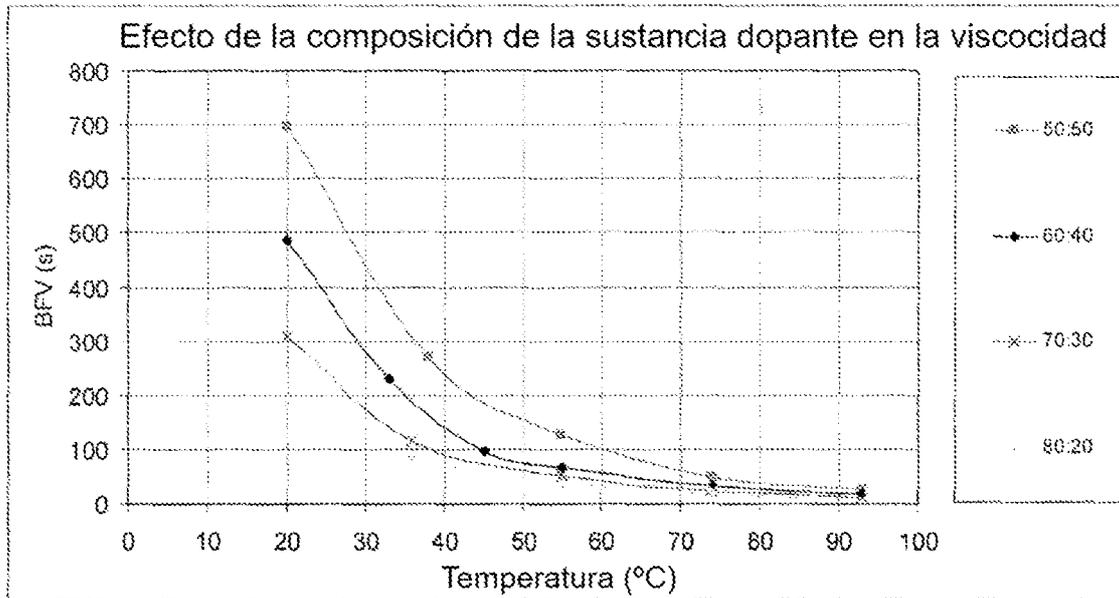


Figura 1

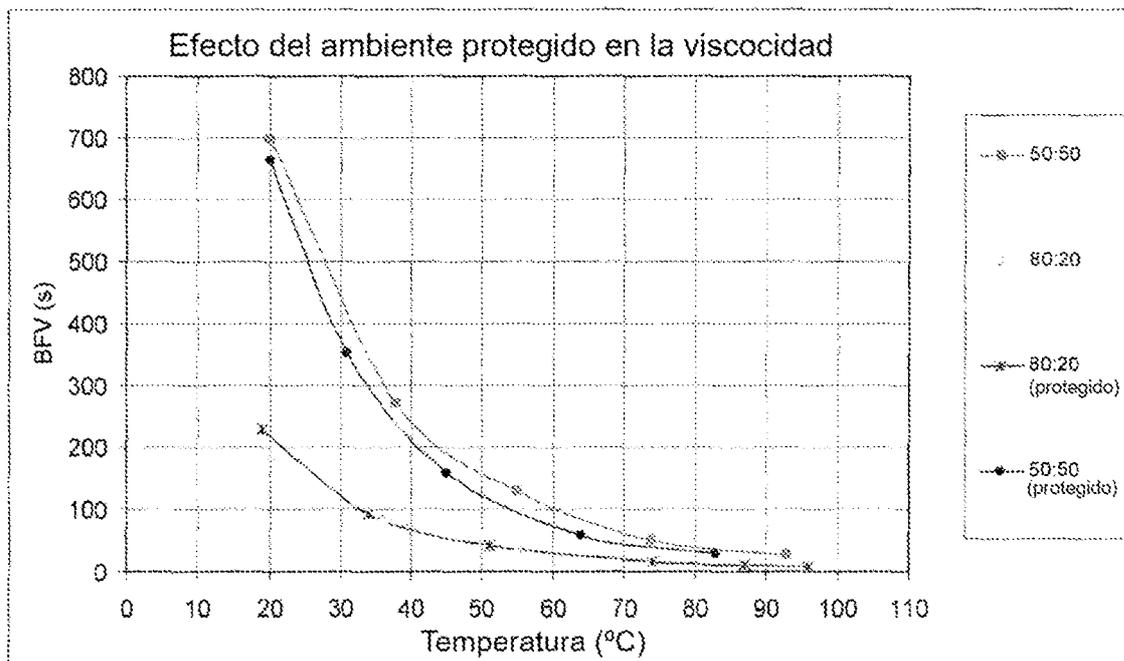


Figura 2

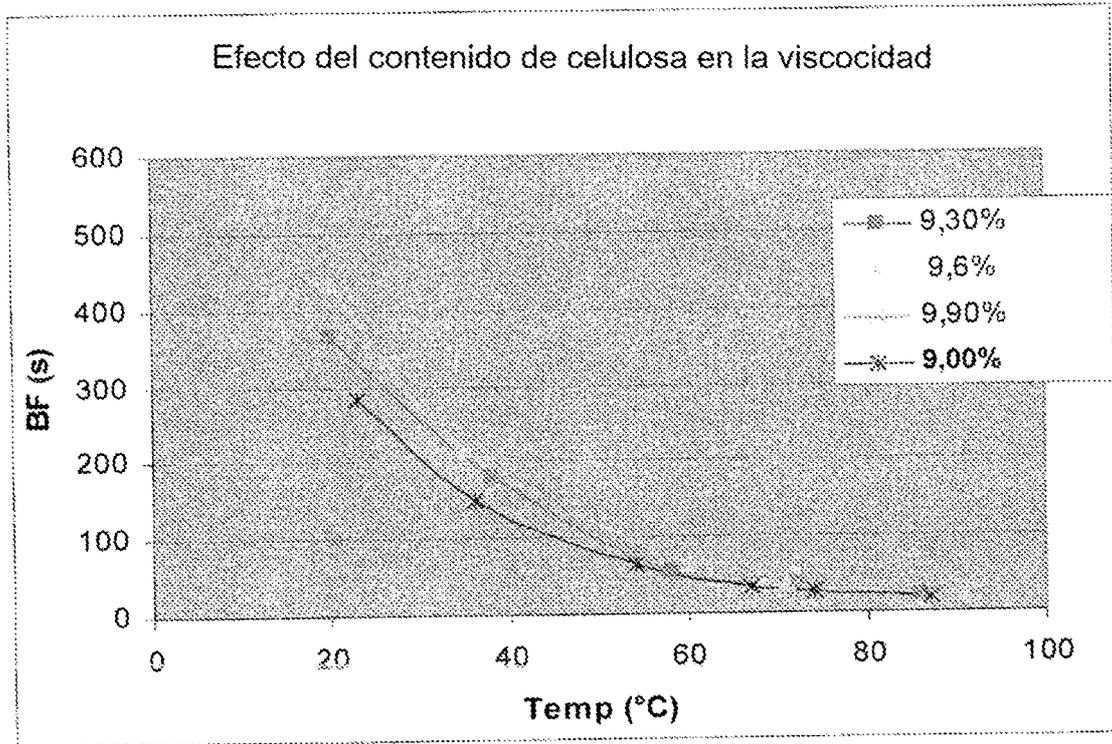


Figura 3

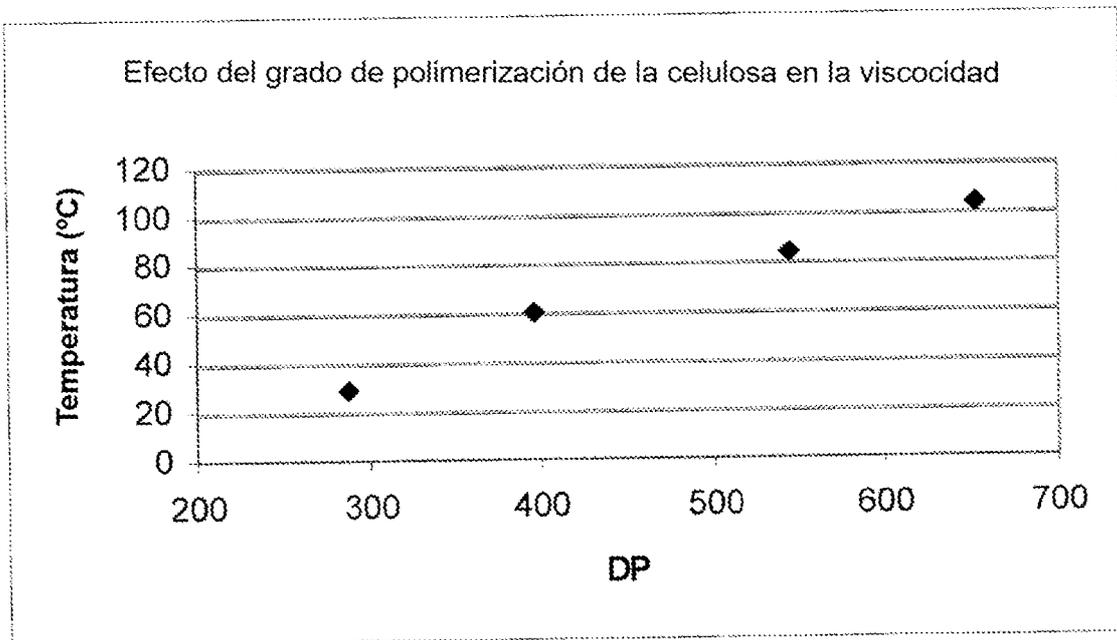


Figura 4