



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 1007333-7 A2**

(22) Data de Depósito: 11/01/2010
(43) Data da Publicação: 02/01/2013
(RPI 2191)



(51) *Int.Cl.:*
C08H 6/00

(54) **Título:** DERIVADO DE LIGNINA, CORPO MOLDADO, E, FIBRA DE CARBONO

(30) **Prioridade Unionista:** 15/01/2009 EP 09150619.6

(73) **Titular(es):** Fraunhofer-Gesellschaft Zur Förderung Der Angewandten Forschung E.V., Toho Tenx Europe GBMH

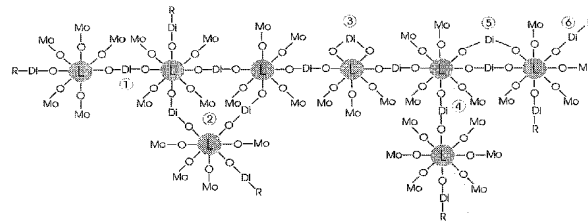
(72) **Inventor(es):** Andreas Ebert, Bernd Wohlmann, Gunnar Engelmann, Hans-Peter Fink, Michael Wölki

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2010050185 de 11/01/2010

(87) **Publicação Internacional:** WO 2010/081775de 22/07/2010

(57) **Resumo:** DERIVADO DE LIGNINA, CORPO MOLDADO, E, FIBRA DE CARBONO. Um derivado de lignina é apresentado que é produzido a partir de uma lignina da fórmula empírica $L(OH)_1$, onde L é uma lignina sem grupos hidroxila. OH são os grupos hidroxila livres ligados a L e z é 100 % dos grupos hidroxila livres ligados a L, em que o derivado de lignina é caracterizado em que, no derivado de lignina $x \geq 0,1$ % de grupos hidroxila livres ligados a L são derivados pelos radicais R_1 bivalentes, que são ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano, $y \geq 0,1$ % dos grupos hidroxila livres ligados a L são derivados pelos radicais monovalentes R_2 que são ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano; $x + y = 100$ % e $z = 0$ %. Além disso, um corpo moldado que compreende o derivado de lignina é apresentado. O corpo moldado pode estar na forma de uma fibra, por exemplo, como uma fibra precursora para produzir uma fibra de carbono. Finalmente, uma fibra de carbono é apresentada que é produzida a partir da fibra precursora acima mencionada.



“DERIVADO DE LIGNINA, CORPO MOLDADO, E, FIBRA DE CARBONO”

Descrição:

A presente invenção diz respeito a um derivado de lignina, corpos formados que compreendem o derivado e fibras de carbono produzidos a partir do corpo moldado.

Os derivados de lignina são conhecidos. A US 3.519.581 descreve um método em que a lignina dissolvida em um solvente é reagida com um poliisocianato orgânico. Devido ao poliisocianato contido no derivado de lignina resultante, o derivado de lignina descrito na US 3.519.581 tem um caráter termofixo.

O objetivo da presente invenção é portanto fornecer um derivado de lignina termoplasticamente processável, que forma filamento.

Este objetivo é alcançado com um derivado de lignina produzido a partir de uma lignina com a fórmula empírica (1)



onde

L é uma lignina sem grupos hidroxila,

OH são os grupos hidroxila livres ligados a L e

z significa 100 % dos grupos hidroxila livres ligados a L,

com o derivado de lignina sendo caracterizado em que no derivado de lignina

$x \geq 0,1$ % dos grupos hidroxila livres ligados a L são derivados com resíduos bivalentes R_x que são ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano,

$y \geq 0,1$ % dos grupos hidroxila livres ligados a L são derivados com resíduos monovalentes R_y que são ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano,

$$x + y = 100 \% e$$

$z = 0 \%$

Com respeito aos grupos hidroxila da lignina a partir dos quais a mesma foi produzida, o derivado inventivo de lignina é assim completamente derivado com resíduos monovalentes e bivalentes. Dentro do contexto da presente invenção isto significa que, no espectro do infravermelho, as faixas de OH de lignina típicas que residem na faixa de aprox. 3000 cm^{-1} a aprox. 3500 cm^{-1} não são mais detectáveis dentro do contexto da precisão de medição.

No derivado de lignina inventivo a forma química da ligação entre os resíduos bivalentes e L é independente da forma química da ligação entre os resíduos monovalentes e L. Isto significa que

- se os resíduos bivalentes são ligados a L via grupos éster, os resíduos monovalentes podem ser ligados a L também via grupos éster ou via grupos éter ou uretano,
- se os resíduos bivalentes são ligados a L via grupos éter, os resíduos monovalentes podem ser ligados a L também via grupos éter ou via grupos éster ou grupos uretano,
- se os resíduos bivalentes são ligados a L via um grupo uretano, os resíduos monovalentes podem ser ligados a L também via grupos uretano ou via grupos éster ou grupos éter.

O derivado inventivo de lignina pode ser processado termoplasticamente e forma filamentos. Além disso, em algumas formas de realização tais como naquelas em que os resíduos bivalentes R_x se originam de um oligômero tal como um oligoéster ou um oligouretano e que são descritos em mais detalhes abaixo, o derivado de lignina inventivo é parcialmente elástico.

O derivado de lignina inventivo preferivelmente tem uma temperatura de transição vítrea T_g na faixa de, -30° C a 200° C , de modo particularmente preferível na faixa de -10° C a 170° C .

Em uma outra forma de realização preferida, o derivado de lignina inventivo tem um peso molecular médio ponderado de pelo menos 10.000 g/mol e particularmente preferido de pelo menos 20.000 g/mol. Para o limite superior uma faixa de aprox. 80.000 g/mol até aprox. 150.000 g/mol é preferido.

É além disso preferível no derivado de lignina inventivo para x residir na faixa de 1 % a 99 % e y residir na faixa de 99 % a 1 %, pelo que x na faixa de 10 % a 90 % e y na faixa de 90 % a 10 % é particularmente preferido, e x na faixa de 20 % a 80 % e y na faixa de 80 % a 20 % é mais particularmente preferido, mas em todos os casos na condição de que $x + y = 100\%$.

Em uma outra forma de realização preferida do derivado de lignina inventivo, os resíduos bivalentes R_x são derivados de um composto que compreende, preferivelmente possui dois grupos funcionais, ambos os quais são predominantemente ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano para formar o derivado de lignina. Com isso, os ditos dois grupos funcionais são preferivelmente grupos terminais, que significa grupos que são ligados na posição α, ω ao composto do qual os resíduos bivalentes R_x são derivados.

Em uma outra forma de realização preferida do derivado de lignina inventivo, os resíduos bivalentes R_x são derivados de um composto que compreende, preferivelmente possui dois grupos funcionais idênticos, ambos dos quais são predominantemente ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano para formar o derivado de lignina. Com isso, o termo “predominantemente” significa que mais do que 50 % dos ditos dois grupos funcionais idênticos são ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano. Além disso, os ditos dois grupos funcionais idênticos são preferivelmente grupos terminais, isto significa grupos que são ligados na posição α, ω ao composto do qual os resíduos bivalentes R_x são derivados.

Em uma forma de realização especialmente preferida do

derivado de lignina inventivo, pelo menos 20 %, ainda mais preferido pelo menos 60 % dos ditos dois grupos funcionais idênticos são ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano. Com isso, os ditos dois grupos funcionais idênticos são preferivelmente grupos terminais, que significa grupos que são ligados na posição α,ω ao composto do qual os resíduos bivalentes R_x são derivados.

Em uma outra forma de realização preferida do derivado de lignina inventivo, os resíduos bivalentes R_x originam-se de um ácido dicarboxílico, particularmente preferido de um ácido dicarboxílico ativado tal como de um cloreto do ácido dicarboxílico em que pelo menos um grupo de ácido carboxílico ou pelo menos um cloreto do ácido carboxílico do ácido dicarboxílico ou cloreto do ácido dicarboxílico é ligado a L via um grupo éster. Por preferência particular, ambos os grupos do ácido carboxílico ativado ou ambos cloretos do ácido carboxílico do ácido dicarboxílico ou cloreto do ácido dicarboxílico são ligados a L via ambos grupos éster. O ácido dicarboxílico pode pelo presente ser selecionado do grupo de

- ácidos dicarboxílicos alifáticos saturados com a fórmula geral $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, onde n pode ter valores na faixa, de 1 a 20 e qualquer valor entre 1 e 20,
- ácidos dicarboxílicos alifáticos não saturados,
- ácidos carboxílicos alifáticos com grupos laterais alifáticos e/ou aromáticos e
- ácidos dicarboxílicos aromáticos tais como ácidos fenileno dicarboxílicos.

Em uma outra forma de realização preferida do derivado de lignina inventivo, os resíduos bivalentes R_x originam-se de um oligoéster com dois grupos terminais do ácido carboxílico preferivelmente ativados, com pelo menos um grupo final do ácido carboxílico do oligoéster sendo

ligados a L via um grupo éster. Preferivelmente ambos os

grupos do ácido carboxílico ativado terminais do oligoéster são cada um ligados a L via um grupo éster. O oligoéster pode deste modo ser produzido pela condensação de

- ácidos dicarboxílicos alifáticos com dióis alifáticos,
- ácidos dicarboxílicos aromáticos com dióis alifáticos,
- ácidos dicarboxílicos alifáticos com dióis aromáticos e
- ácidos dicarboxílicos aromáticos com dióis aromáticos

Além disso, misturas de alifáticos e aromáticos representativos dos tipos de monômero podem ser utilizadas para a produção do oligoéster. Por preferência particular, um condensado produzido a partir de um ácido dicarboxílico alifático ou aromático com dióis alifáticos é utilizado. Dióis saturados e insaturados α,ω com 2 a 18 átomos de carbono ou dióis aromáticos tais como hidroquinona ou 4,4'-diidróxi,1,1'-bifenila podem ser usados como dióis para o oligoéster. Os dióis ramificados também podem ser utilizados para a produção do oligoéster. Os oligodióis ou poliéster dióis assim como oligoéter dióis ou poliéter dióis também podem ser utilizados como dióis. Os ácidos dicarboxílicos mencionados acima podem ser utilizados como ácido dicarboxílico. A razão molar de ácido dicarboxílico para diol no oligoéster reside preferivelmente na faixa de 1 a 2, mais preferivelmente na faixa de 1,1 a 1,9.

Em uma outra forma de realização preferida do derivado de lignina inventivo, os resíduos bivalentes R_x originam-se de um diisocianato com pelo menos um grupo isocianato do diisocianato sendo ligado a L via um grupo uretano. Preferivelmente ambos os grupos de isocianato do diisocianato são ligados a L via um grupo uretano. O ácido do diisocianato pode ser por meio deste selecionado do grupo de

- diisocianatos saturados alifáticos com a fórmula geral $O=C=N1-(CH_2)_n-N-C=O$, onde n pode ter valores na faixa de 2 a 18 e qualquer valor entre 2 e 18,

- diisocianatos ramificados,
- diisocianatos cíclicos saturados ou parcialmente insaturados

tais como diisocianato de isoforona ou

- diisocianatos aromáticos tais como TDI, i.e., diisocianato e 2,4-tolueno ou MDI, i.e., 4,4'-metileno-bis-(fenilisocianato).

Os grupos de isocianato também podem ter grupos protetores, tais como grupos protetores do grupo de álcoois, amidas ou tióis alifáticos ou aromáticos.

Em uma outra forma de realização preferida do derivado de lignina inventivo, os resíduos bivalentes R_x originam-se de um oligouretano com dois grupos terminais de isocianato, onde pelo menos um grupo final de isocianato do oligouretano está ligado a L via um grupo uretano. Os diisocianatos e dióis mencionados acima podem ser deste modo utilizados para a produção do oligouretano. A razão molar de diisocianato para diol reside preferivelmente na faixa de 1 a 2, mais preferivelmente na faixa de 1,1 a 1,9.

Em uma outra forma de realização preferida do derivado de lignina inventivo, os resíduos monovalentes R_y originam-se de um ácido monocarboxílico preferivelmente ativado, tal como de um cloreto do ácido monocarboxílico ou de um monoisocianato, com o ácido monocarboxílico ativado estando preferivelmente ligado a L via um grupo éster ou o monoisocianato sendo ligado a L via um grupo uretano e em que o ácido monocarboxílico ativado também pode ser utilizado como um anidrido ácido. O ácido monocarboxílico pode deste modo ser selecionado do grupo de

- ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados lineares com a fórmula geral $CH_3-(CH_2)_n-COOH$, onde n pode ter valores na faixa de 0 a 21 e qualquer valor entre 0 e 21,

- ácidos carboxílicos alifáticos saturados ramificados em que a ramificação pode ser efetuada por exemplo, por um grupo i-propila, i-butila

ou terc-butila,

- ácidos monocarboxílicos alifáticos insaturados, tais como ácidos monocarboxílicos com uma ou mais ligações duplas no resíduo alifático, tal como ácido acrílico, ácido metacrílico ou ácido crotônico, ácidos monocarboxílicos com um resíduo aromático ou aralifático que pode consistir de um ou mais anéis, em que o tamanho do anel por anel pode residir entre 4 e 8 átomos no anel, onde os átomos do anel são exclusivamente átomos C ou átomos C em combinação com heteroátomos tais como O, S, N e P, e onde os anéis podem ser unidos entre si pelas ligações única, dupla ou tripla ou podem existir na forma anelada ou em ambas as formas de ligação tais como fenila, cinamato, (1,2)-naftila, antracênica, fenantrila, bifenila, terfenila, bitiofenila, tertiofenila, bipirrolila ou terpirrolila, etc.

As misturas dos ácidos monocarboxílicos ou monoisocianatos acima também podem ser usadas como resíduos monovalentes R_y . O mesmo se aplica por analogia ao resíduo dos monoisocianatos acima como para o resíduo dos ácidos monocarboxílicos acima.

As ligninas de qualquer origem podem ser usadas para a produção do derivado de lignina inventivo, tais como ligninas obtidas de árvores decíduas e coníferas e de plantas anuais. Estas ligninas são obtidas por meio de processos de formação de polpa em que a lignina

- é extraída da madeira usando solventes orgânicos, durante o curso do que um catalisador pode ser utilizado, tal como no processo Organosolv,

- ou é separada completa ou parcialmente da celulose pelo tratamento da madeira sob condições alcalinas ou ácidas, tal como no processo kraft industrialmente utilizado.

Para fabricar o derivado de lignina da invenção preferivelmente lignina pura é usada. Dentro do escopo da presente invenção o termo "lignina pura" significa que a lignina usada para fabricar o derivado

de lignina da invenção preferivelmente contém no máximo 5 por cento em peso, especialmente preferido no máximo 1 por cento em peso e ainda mais preferido no máximo 0,5 por cento em peso de outros componentes como celulose, hemicelulose ou sais inorgânicos. Consequentemente, o derivado de lignina da invenção é preferivelmente fabricado de uma lignina que exibe um grau de pureza preferivelmente de pelo menos 95 por cento em peso, especialmente preferido pelo menos 99 por cento em peso e ainda mais preferido de 99,5 por cento em peso.

O derivado de lignina inventivo pode ser produzido primeiro pela derivação da respectiva lignina selecionada com o respectivo resíduo bivalente selecionado R_x , com x % dos grupos hidroxila livres ligados a L sendo ligados via um grupo éster, éter ou uretano ao resíduo bivalente R_x , com o y % remanescente dos grupos hidroxila livres ligados a L sendo depois derivados com o respectivo resíduo monovalente selecionado R_y , de modo que y % dos grupos hidroxila livres ligados a L sejam ligados via um grupo éster, éter ou uretano ao resíduo monovalente R_x e $z = 0$ %.

Alternativamente, o derivado de lignina inventivo pode ser produzido primeiro pela derivação da respectiva lignina selecionada com o respectivo resíduo monovalente selecionado R_y , com y % dos grupos hidroxila livres ligados a L sendo ligados via um grupo éster, éter ou uretano ao resíduo monovalente R_y , com o x % remanescente dos grupos hidroxila livres ligados a L sendo depois derivados com o respectivo resíduo bivalente selecionado R_x , de modo que x % dos grupos hidroxila livres ligados a L sejam ligados via um grupo éster, éter ou uretano ao resíduo bivalente R_y e $z = 0$ %.

As reações de derivação mencionadas acima que resultam no derivado de lignina inventivo podem ser cataliticamente aceleradas. Por exemplo, a formação de éster pode ser acelerada com 1-metilimidazol.

O derivado de lignina inventivo resultante pode ter a estrutura

esquemáticamente mostrada na Fig. 1, onde L é a lignina sem grupos hidroxila, O átomo de oxigênio que forma parte de uma ligação de éster, éter ou uretano por intermédio da qual o respectivo resíduo bivalente R_x designado “Di” na Fig. 1 é ligado a L, e “Mo” é o respectivo resíduo monovalente R_y que é ligado a L via um átomo de oxigênio O que forma parte de uma ligação de éster, éter ou uretano. Os número de referência na Fig. 1 significam

- 1 uma ligação única linear,
- 2 uma reticulação,
- 3 uma formação de alça,
- 10 - 4 uma ramificação (relativa à cadeia principal),
- 5 uma ligação dupla linear e
- 6 uma unidade bivalente que é ligada a L via O apenas com um de seus grupos terminais de modo que o seu segundo grupo final designado “R” é livre.

15 Como já mencionado, o derivado de lignina inventivo pode ser processado termoplasticamente. Um corpo moldado que compreende o derivado de lignina inventivo portanto também forma parte da presente invenção. O corpo moldado inventivo pode ser produzido pelo processamento termoplástico, tal como mistura, extrusão, fiação por fusão ou moldagem por
20 injeção do derivado de lignina inventivo na faixa de 30° C a 250° C. Na faixa de temperatura de processamento mais alta de preferivelmente aprox. 150° C a 250° C, o processamento do derivado de lignina inventivo para formar o corpo moldado inventivo pode ser realizado sob uma atmosfera de gás inerte.

25 Em uma forma de realização preferida, o corpo moldado inventivo toma a forma de uma fibra.

Em formas de realização particularmente preferidas, por exemplo,

- em uma forma de realização em que a fibra compreende um derivado de lignina inventivo cujos resíduos bivalentes R_x originam-se de um

oligoéster com dois grupos terminais de ácido carboxílico com pelo menos um grupo final do ácido carboxílico do oligoéster sendo ligado a L via um grupo éster, ou

5 - em uma outra forma de realização em que a fibra compreende um derivado de lignina inventivo cujos resíduos bivalentes R_x originam-se de um diisocianato com pelo menos um grupo isocianato do diisocianato sendo ligado a L via um grupo uretano,

a fibra é uma fibra precursora para a produção de uma fibra de carbono.

10 Em uma outra forma de realização preferida, o objeto formado inventivo toma a forma de uma película, por preferência particular como uma membrana semi-permeável. Esta membrana é por preferência particular um separador de bateria.

15 Além disso, uma fibra de carbono produzida a partir da fibra precursora mencionada acima também forma parte da presente invenção. A fibra de carbono inventiva é produzida a partir da fibra precursora inventiva pelas etapas de processo consecutivas de oxidação e carbonização que podem ser seguidas por uma terceira etapa de processo de grafitação.

20 A etapa de processo de oxidação ocorre sob uma atmosfera oxidante, preferivelmente sob ar ou ozona. A oxidação pode ocorrer em um ou mais estágios, onde o estágio de oxidação único ou os vários estágios de oxidação podem ser realizados em uma faixa de temperatura de 150° C a 400° C, preferivelmente em uma faixa de temperatura entre 180° C e 250° C. A taxa de aquecimento durante o(s) respectivo(s) estágio(s) de processo reside
25 na faixa de 0,1 K/min a 10 K/min, preferivelmente na faixa de 0,2 K/min a 5 K/min. A etapa de processo de oxidação transforma a fibra precursora termoplástica inventiva em uma fibra não termoplástica inventiva que é aludida como uma fibra estabilizada.

A etapa de processo de carbonização da fibra estabilizada

inventiva a seguir da oxidação é realizada sob uma atmosfera de gás inerte, preferivelmente sob nitrogênio. A carbonização pode ser realizada em um ou mais estágios. Durante a carbonização a fibra estabilizada é aquecida a uma taxa de aquecimento na faixa de 10 K/s a 5 K/min, preferivelmente na faixa de 5 K/s a 5 K/min. A temperatura final da carbonização pode ter um valor de até 1800° C. A etapa de processo de carbonização transforma a fibra estabilizada inventiva em uma fibra carbonizada inventiva, i.e., em uma fibra cujo material formador de fibra é carbono.

A seguir da carbonização, a fibra carbonizada inventiva pode ser ainda refinada na etapa de processo de grafitização. A grafitização pode ser realizada em um único estágio com a fibra carbonizada inventiva sendo aquecida a uma temperatura de, por exemplo 3000° C a uma taxa de aquecimento de preferivelmente 5 K/s a 5 K/min em uma atmosfera consistindo de um gás inerte monoatômico, preferivelmente de argônio. A etapa de processo de grafitização transforma a fibra carbonizada inventiva em uma fibra grafitizada inventiva. O estiramento da fibra carbonizada inventiva durante a grafitização resulta em um aumento significativo no módulo de elasticidade da fibra grafitizada inventiva resultante. A grafitização da fibra carbonizada inventiva é portanto preferivelmente realizada com estiramento simultâneo da fibra.

Na presente invenção, x e y são determinados pela espectroscopia de ^{13}C -RMN com os sinais ^{13}C sendo determinados em uma solução de DMSO a 80° C.

Na presente invenção, a temperatura de transição vítrea T_g é determinada pela calorimetria de varredura diferencial (DSC) com os valores obtidos na segunda varredura com uma taxa de aquecimento de 10 K/min sendo usada.

Na presente invenção, o peso molecular médio ponderado M_w e o peso molecular médio numérico M_n são determinados pela cromatografia

de permeação em gel (GPC) usando sulfóxido de dimetila como solvente.

A presente invenção é descrita em mais detalhes em referência aos seguintes exemplos.

Exemplo 1

5 10 g de lignina de madeira decídua que exibe um grau de pureza de 99,5 por cento em peso são secos a 80° C por 16 horas em um vácuo em P₄O₁₀. A lignina seca é dissolvida em 50 ml de dimetil acetamida absoluta e misturada com 3,935 g (38,89 mmoles) de trietilamina.

10 Uma segunda solução de 3,56 g (19,44 mmoles) de dicloreto do ácido adípico em 20 ml de dimetil acetamida absoluta é preparada separadamente e gotejada lentamente na solução de lignina descrita acima sob uma atmosfera de gás inerte sob agitação intensiva com esfriamento com água gelada. Depois de 10 minutos de mistura intensiva, um excesso de anidrido do ácido propiônico junto com 0,5 g de 1-metilimidazol é adicionado. A mistura
15 é depois aquecida a 50° C e a formulação de reação é agitada por 2 horas nesta temperatura. A formulação é depois deixada esfriar até a temperatura ambiente, a solução viscosa resultante é adicionada até aprox. 500 ml de etanol, agitada por uma hora e depois filtrada com o filtrado sendo checado quanto a precipitação complete pelo gotejamento em água. Isto resulta em
20 uma torta de filtro que é fervida no calor três vezes cada uma com 200 ml de etanol/água (9:1), que significa purificado no ponto de ebulição da mistura de etanol/água, e depois fervido uma vez com etanol, que significa purificado no ponto de ebulição do etanol. Depois da secagem ao ar, o produto é secado até peso constante sob vácuo. 4,5 g de derivado de lignina A são pesados. O
25 derivado de lignina A tem uma temperatura de transição vítrea T_g de 132° C, um peso molecular médio ponderado M_w de 10100 g/mol, uma polidispersividade P = M_w/M_n de 5,6 e uma razão de resíduo monovalente/resíduo bivalente de 62 %:38 %. A espectroscopia de ¹³C-RMN é usada para determinar que 85 por cento de ambos os grupos funcionais

terminais do dicloreto do ácido adípico são ligados a L via uma ligação de éster.

Exemplo 2

5 10 g de lignina de madeira decídua que exibe um grau de pureza de 99,5 por cento em peso são secados a 80° C por 16 horas em uma estufa a vácuo em P₄O₁₀. A lignina seca é dissolvida em 50 ml de dimetil acetamida absoluta e misturada com 7,308 g (72,22 mmoles) de trietilamina.

10 Uma segunda solução de 6,61 g (36,11 mmoles) de dicloreto de ácido adípico em 20 ml de dimetil acetamida absoluta é preparada separadamente e gotejada lentamente dentro da solução de lignina descrita acima sob uma atmosfera de gás inerte sob agitação intensiva com resfriamento em água gelada. Depois de 10 minutos de mistura intensiva da solução de lignina com a solução de dicloreto do ácido adípico, um excesso de anidrido do ácido propiônico junto com 0,5 g de 1-metilimidazol é
15 adicionado. A mistura é depois aquecida a 50° C e a formulação de reação é agitada por 2 horas nesta temperatura. A formulação é depois deixada esfriar até a temperatura ambiente, a solução viscosa resultante é adicionada até aprox. 500 ml de etanol, agitada por uma hora e depois filtrada com o filtrado sendo checado quanto a precipitação completa pelo gotejamento em água. Isto
20 resulta em uma torta de filtro que é fervida no calor três vezes cada com 200 ml de etanol/água (9:1), que significa purificado no ponto de ebulição da mistura de etanol/água e depois fervido uma vez com etanol, que significa purificado no ponto de ebulição do etanol. Depois de secar ao ar, o produto é secado até peso constante sob vácuo. 9,3 g de derivado de lignina B são
25 pesados. O derivado de lignina B tem uma temperatura de transição vítrea T_g de 133° C, um peso molecular médio ponderado M_w de 18200 g/mol, uma polidispersividade P de 10 e uma razão de resíduo monovalente/resíduo bivalente de 48 %:52 %. A espectroscopia de ¹³C-RMN é usada para determinar que 83 por cento de ambos os grupos funcionais terminais do

dicloreto do ácido adípico estão ligados a L via uma ligação de éster.

Exemplo 3

10 g de lignina de madeira decídua que exibe um grau de pureza de 99,5 por cento em peso são secados a 80° C por 16 horas em uma estufa a vácuo em P₄O₁₀. A lignina seca é dissolvida em 50 ml de dimetil acetamida absoluta e misturada com 7,308 g (72,22 mmoles) de trietilamina. Isto resulta em uma solução 1.

Uma segunda solução é preparada separadamente como segue: 13,219 g (72,22 mmoles) de dicloreto do ácido adípico são dissolvidos em 75 ml de dimetil acetamida absoluta. Uma solução de 2,748 g (36,11 mmoles) de 1,3-propanodiol anidro em 10 ml de dimetil acetamida absoluta é gotejada nesta solução sob atmosfera de gás inerte, esfriando em água gelada e agitação intensiva. Uma solução de 7,308 g (72,22 mmoles) de trietilamina em 20 ml de dimetil acetamida absoluta é depois gotejada sob agitação intensiva e subseqüentemente agitada por 10 minutos na temperatura ambiente. Isto resulta em uma solução 2.

A solução 1 é depois rapidamente vertida dentro da solução 2 e a mistura resultante agitada intensivamente.

Depois de 10 minutos de mistura intensiva da solução 1 com a solução 2, um excesso de anidrido do ácido propiônico junto com 0,5 g de 1-metilimidazol é adicionado. A mistura é depois aquecida a 50° C e a formulação de reação é agitada por 2 horas nesta temperatura. A formulação é depois deixada esfriar até a temperatura ambiente, a solução viscosa resultante é adicionada até aprox. 500 ml de etanol, agitada por uma hora e depois filtrada com o filtrado sendo checado quanto a precipitação completa pelo gotejamento em água. Isto resulta em uma torta de filtro que é fervida no calor três vezes cada uma com 200 ml de etanol/água (9:1), que significa purificado no ponto de ebulição da mistura de etanol/água e depois fervido uma vez com etanol, que significa purificado no ponto de ebulição do etanol.

Depois de secar ao ar, o produto é secado até peso constante sob vácuo. 9,7 g de derivado de lignina C são pesados. O derivado de lignina C tem um ponto de transição vítrea muito fracamente marcada, um peso molecular médio ponderado M_w de 20600 g/mol, uma polidispersividade P de 11 e uma razão de resíduo monovalente/resíduo bivalente de 50 %:50 %. A razão de adipato/propanodiolato determinada pela espectrometria de ^{13}C -RMN é de 1,7:1.

Exemplo 4

10 g de lignina de madeira decídua que exhibe um grau de pureza de 99,5 por cento em peso são secados a 80° C por 16 horas em uma estufa a vácuo em P_4O_{10} . A lignina seca é dissolvida em 50 ml de dimetil acetamida absoluta e misturada com 7,308 g (72,22 mmoles) de trietilamina. Isto resulta em uma solução 1.

Uma segunda solução é preparada separadamente como segue: 15 19,828 g (108,33 mmoles) de dicloreto do ácido adípico são dissolvidos em 75 ml de dimetil acetamida absoluta.

Uma solução de 5,495 g (72,22 mmoles) de 1,3-propanodiol anidro em 10 ml de dimetil acetamida absoluta é gotejada dentro desta solução sob atmosfera de gás inerte, esfriamento em água gelada e agitação 20 intensiva. Uma solução de 14,616 g (144,44 mmoles) de trietilamina em 20 ml de dimetil acetamida absoluta é depois gotejada sob agitação intensiva e subsequentemente agitada por 10 minutos na temperatura ambiente. Isto resulta em uma solução 2.

A solução 1 é depois rapidamente vertida dentro da solução 2 e a mistura resultante agitada intensivamente. 25

Depois de 10 minutos de mistura intensiva da solução 1 com a solução 2, um excesso de anidrido do ácido propiônico junto com 0,5 g de 1-metilimidazol é adicionado. A mistura é depois aquecida a 50° C e a formulação de reação é agitada por 2 horas nesta temperatura. A formulação é

depois deixada esfriar até a temperatura ambiente, a solução viscosa resultante é adicionada até aprox. 500 ml de etanol, agitada por uma hora e subsequentemente filtrada com o filtrado sendo checado quanto a precipitação completa pelo gotejamento em água. Isto resulta em uma torta de filtro que é

5 fervida no calor três vezes cada uma com 200 ml de etanol/água (9:1), que significa purificado no ponto de ebulição da mistura de etanol/água e depois fervido uma vez com etanol, que significa purificado no ponto de ebulição do etanol. Depois de secar ao ar, o produto é secado até peso constante sob vácuo. 12,3 g de derivado de lignina D são pesados. O derivado de lignina D

10 tem um ponto de transição vítrea muito fracamente marcado, um peso molecular médio ponderado M_w de 42500 g/mol, uma polidispersividade P de 15 e uma razão de resíduo monovalente/resíduo bivalente de 47 %:53 %. A razão de adipato/propanodiolato determinada pela espectroscopia de ^{13}C -RMN é de 1,39:1.

15 Exemplo 5

Um derivado de lignina E é produzido em uma maneira similar àquela descrita nos Exemplos 3 e 4. O derivado de lignina E tem um ponto de transição vítrea muito fracamente marcada, um peso molecular médio M_w de 36250 g/mol, uma polidispersividade P de 21,5 e uma razão de resíduo

20 monovalente/resíduo bivalente de 61 %/39 %. A razão de adipato/propanodiolato determinada pela espectroscopia de ^{13}C -RMN é de 1,35:1.

O derivado de lignina E é fiado em uma extrusora de rosca dupla de laboratório a 110° C e com uma velocidade de rosca de 170 min^{-1}

25 através de uma matriz de furo único com um diâmetro de furo de 500 μm para produzir um monofilamento com um diâmetro de 250 μm e este monofilamento é depois enrolado sem quebrar. O monofilamento tem uma superfície lisa e uma seção transversal lisa depois de quebrar em baixa temperatura. Com isso o termo “quebrar em baixa temperatura” significa que

o monofilamento é imerso em nitrogênio líquido e subsequentemente quebrado.

O monofilamento é adequado como uma fibra precursora para a produção de uma fibra de carbono, como mostrado nos exemplos que seguem.

Exemplo 6

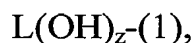
O monofilamento termoplástico do Exemplo 5 é transformado em um monofilamento não termoplástico pela oxidação térmica. Para isto o monofilamento termoplástico é montado em uma placa cerâmica com as extremidades do monofilamento sendo fixadas à placa cerâmica com cimento cerâmico resistente à alta temperatura. O monofilamento é depois aquecido em um forno sob uma atmosfera de ar a uma taxa de aquecimento de 0,2 K/min até uma temperatura de 180° C e o monofilamento é mantido nesta temperatura por 12 horas. O forno é depois deixado esfriar até a temperatura ambiente desligando-se o aquecimento. Isto resulta em um monofilamento estabilizado não termoplástico.

Exemplo 7

O monofilamento estabilizado do Exemplo 6 é montado em uma placa cerâmica com as extremidades do monofilamento sendo fixadas à placa cerâmica com cimento cerâmico resistente à alta temperatura. O monofilamento é depois aquecido a uma taxa de aquecimento de 3 K/min até uma temperatura de 1100° C e mantida por 30 minutos nesta temperatura. O forno é depois deixado esfriar até a temperatura ambiente desligando-se o aquecimento. Isto resulta em um monofilamento carbonizado.

REIVINDICAÇÕES

1. Derivado de lignina produzido a partir de uma lignina com a fórmula empírica (1)



5

onde

L é uma lignina sem grupos hidroxila,

OH são os grupos hidroxila livres ligados a L e

z significa 100 % dos grupos hidroxila livres ligados a L,

com o derivado de lignina sendo caracterizado pelo fato de que

10

no derivado de lignina

$x \geq 0,1$ % dos grupos hidroxila livres ligados a L são derivados com resíduos bivalentes R_x que são ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano,

$y \geq 0,1$ % dos grupos hidroxila livres ligados a L são derivados

15

com resíduos monovalentes R_y que são ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano,

$$x + y = 100 \% \text{ e}$$

$$z = 0 \%$$

2. Derivado de lignina de acordo com a reivindicação 1,

20

caracterizado pelo fato de que o derivado de lignina tem uma temperatura de transição vítrea T_g na faixa de -30° C a 200° C .

3. Derivado de lignina de acordo com as reivindicações 1 ou 2,

caracterizado pelo fato de que o derivado de lignina tem um peso molecular médio ponderado M_w de pelo menos 10.000 g/mol.

25

4. Derivado de lignina de acordo com uma ou mais das

reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que x reside na faixa de 1 % a 99 % e y na faixa de 99 % a 1 %.

5. Derivado de lignina de acordo com uma ou mais das

reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que os resíduos bivalentes

R_x são derivados de um composto que compreende dois grupos funcionais idênticos, ambos dos quais são predominantemente ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano para formar o derivado de lignina.

5 6. Derivado de lignina de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que pelo menos 20 % dos ditos dois grupos funcionais idênticos são ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano.

10 7. Derivado de lignina de acordo com uma ou mais das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que os resíduos bivalentes R_x originam-se de um ácido dicarboxílico ou cloreto do ácido dicarboxílico em que pelo menos um grupo de ácido carboxílico ou pelo menos um cloreto do ácido carboxílico do ácido dicarboxílico ou cloreto do ácido dicarboxílico é ligado a L via um grupo éster.

15 8. Derivado de lignina de acordo com uma ou mais das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que os resíduos bivalentes R_x originam-se de um oligoéster com dois grupos de ácido carboxílico terminais, com pelo menos um grupo de ácido carboxílico final do oligoéster sendo ligado a L via um grupo éster.

20 9. Derivado de lignina de acordo com uma ou mais das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que os resíduos bivalentes R_x originam-se de um diisocianato com pelo menos um grupo isocianato do diisocianato sendo ligado a L via um grupo uretano.

25 10. Derivado de lignina de acordo com uma ou mais das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que os resíduos bivalentes R_x originam-se de um oligouretano com dois grupos terminais de isocianato, onde pelo menos um grupo final de isocianato do oligouretano é ligado a L via um grupo uretano.

11. Derivado de lignina de acordo com uma ou mais das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que os resíduos monovalentes R_y originam-se de um ácido monocarboxílico ou de um

monoisocianato, onde o ácido monocarboxílico é ligado a L via um grupo éster ou o monoisocianato é ligado a L via um grupo uretano.

5 12. Corpo moldado, caracterizado pelo fato de que compreende o derivado de lignina como definido em uma ou mais das reivindicações de 1 a 11.

13. Corpo moldado de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o objeto moldado toma a forma de uma fibra.

10 14. Corpo moldado de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a fibra é uma fibra precursora para a produção de uma fibra de carbono.

15 15. Corpo moldado de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o objeto moldado toma a forma de uma membrana.

16. Corpo moldado de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que a membrana é um separador de bateria.

17. Fibra de carbono, caracterizada pelo fato de que é produzida a partir de uma fibra precursora como definida na reivindicação 14.

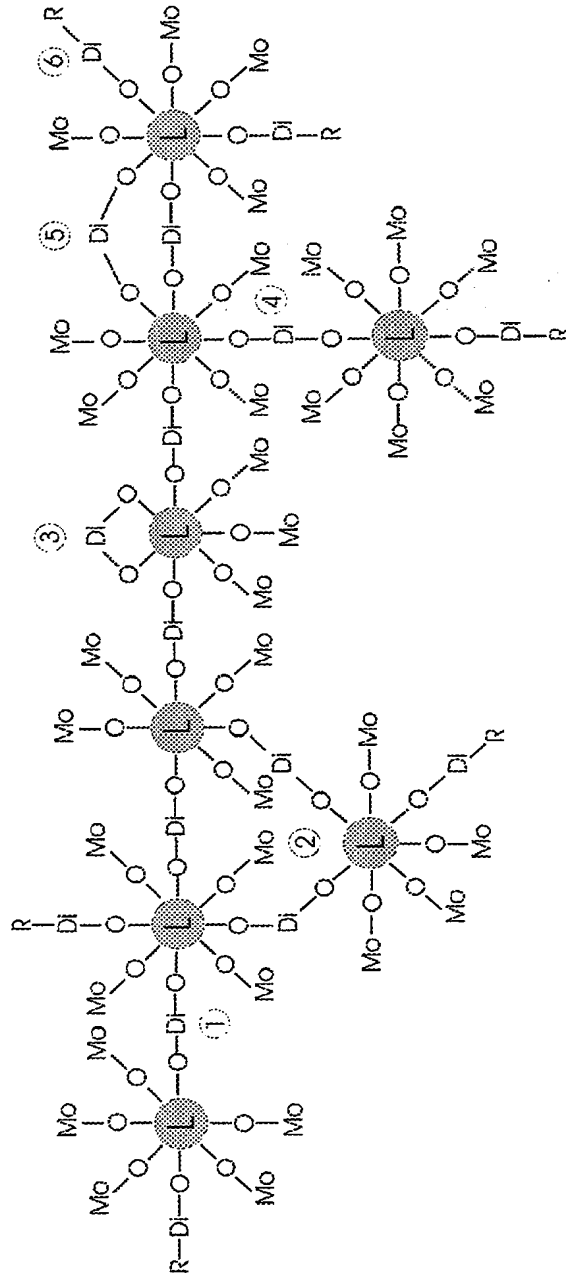


Fig. 1

RESUMO

“DERIVADO DE LIGNINA, CORPO MOLDADO, E, FIBRA DE CARBONO”

Um derivado de lignina é apresentado que é produzido a partir de uma lignina da fórmula empírica $L(OH)_z$, onde L é uma lignina sem grupos hidroxila, OH são os grupos hidroxila livres ligados a L e z é 100 % dos grupos hidroxila livres ligados a L, em que o derivado de lignina é caracterizado em que, no derivado de lignina, $x \geq 0,1$ % de grupos hidroxila livres ligados a L são derivados pelos radicais R_x bivalentes, que são ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano, $y \geq 0,1$ % dos grupos hidroxila livres ligados a L são derivados pelos radicais monovalentes R_y que são ligados a L via um grupo éster, éter ou uretano; $x + y = 100$ % e $z = 0$ %. Além disso, um corpo moldado que compreende o derivado de lignina é apresentado. O corpo moldado pode estar na forma de uma fibra, por exemplo, como uma fibra precursora para produzir uma fibra de carbono. Finalmente, uma fibra de carbono é apresentada que é produzida a partir da fibra precursora acima mencionada.