

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 756**

51 Int. Cl.:

C08L 1/02 (2006.01)

C08B 1/00 (2006.01)

C08B 16/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02784000 .8**

96 Fecha de presentación: **03.10.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1458805**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **DISOLUCIÓN Y PROCESAMIENTO DE CELULOSA USANDO LÍQUIDOS IÓNICOS.**

30 Prioridad:
03.10.2001 US 326704 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.01.2012

73 Titular/es:
**THE UNIVERSITY OF ALABAMA
801 UNIVERSITY BLVD.
TUSCALOOSA, AL 35487-0336, US**

72 Inventor/es:
**SWATLOSKI, Richard, Patrick;
ROGERS, Robin, Don y
HOLBREY, John, David**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 371 756 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

Disolución y procesamiento de celulosa usando líquidos iónicos

Técnica antecedente

5 La celulosa es el material bio-renovable más abundante y los productos derivados de celulosa se han usado en todas las culturas desde la sociedad más primitiva hasta la sociedad tecnológica moderna altamente desarrollada. Aparte del uso de materiales que contienen celulosa no modificada (por ejemplo madera, algodón), la tecnología moderna de la celulosa requiere la extracción y procesamiento de la celulosa a partir de fuentes primarias usando técnicas que se han cambiado muy poco desde los inicios de la industria química moderna.

10 La celulosa y sus derivados pueden sustituir como fuente a varios compuestos químicos. Por ejemplo, las reservas de suministro de petróleo pueden sustituirse con celulosa para preparar polímeros para aplicaciones en pinturas, plásticos y otros materiales de formulación. El celofán se prepara a través de la intermediación de la viscosa que se disuelve, y después se regenera, mientras que la disolución química que típicamente incorpora una derivatización tal como la formación de éster o éter produce una amplia gama de materiales modernos.

15 La química primaria para la transformación de la celulosa es la esterificación; los ésteres de celulosa tienen importantes aplicaciones a gran escala en la industria del papel, para la preparación de fibras y textiles, así como polímeros y películas. Los ésteres mixtos tales como el acetato/propionato o el acetato/butirato se usan en plásticos. Los ésteres mixtos también se usan como modificadores reológicos, por ejemplo, en pinturas de automóviles para permitir que las escamas metálicas se orienten, lo que mejora el acabado y los tiempos de secado. La celulosa microcristalina también está comercializada como un aditivo de alimentos dietéticos y en preparaciones farmacéuticas.

20 El potencial completo de la celulosa y los productos de celulosa no se ha explotado completamente, parcialmente debido al desplazamiento histórico hacia los polímeros basados en el petróleo a partir de la década de 1940 hacia delante, y también por la cantidad limitada de disolventes comunes en los que la celulosa es fácilmente soluble. Los procesos de disolución de celulosa tradicionales, incluyendo los procesos con cupramonio y xantato, a menudo son difíciles o caros y requieren el uso de disolventes no habituales, típicamente con una alta fuerza iónica y se usan en condiciones relativamente rigurosas. [Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Cuarta Edición 1993, volumen 5, pág. 476-563.] Dichos disolventes incluyen disulfuro de carbono, N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO), mezclas de N,N-dimetilacetamida y cloruro de litio (DMAC/LiCl), dimetilimidazolona/LiCl, soluciones de sales inorgánicas acuosas concentradas [ZnCl₂/H₂O, Ca(SCN)₂/H₂O], ácidos minerales concentrados (H₂SO₄/H₃PO₄) o hidratos de sales fundidos (LiClO₄·3H₂O, NaSCN/KSCN/LiSCN/H₂O).

30 Los métodos de procesamiento físico y químico para tratar los recursos celulósicos son numerosos. Pueden usarse catalizadores químicos, enzimáticos, microbiológicos y macrobiológicos para acelerar el proceso en condiciones seleccionadas para ser termodinámicamente favorables para la formación del producto. Los procesos químicos incluyen oxidación, reducción, pirólisis, hidrólisis, isomerización, esterificación, alcoxilación y copolimerización. La hidrólisis química y enzimática de la celulosa se analiza en 'The Encyclopedia of Polymer Science and Technology', 2ª Ed, J. I. Kroschwitz (redactor jefe), Wiley (Nueva York), 1985. La madera, el papel, el algodón, el rayón, el acetato de celulosa, y otros textiles son unos pocos ejemplos de la amplia gama de materiales celulósicos.

35 Con el aumento de la polución industrial y las consiguientes regulaciones gubernamentales, la necesidad de poner en práctica procesos 'verdes' para evitar la polución y la producción de residuos y para utilizar fuentes renovables está llegando a ser crecientemente notable. La eficacia de los métodos existentes para disolver y derivatizar la celulosa puede mejorarse significativamente por la disponibilidad de disolventes adecuados para la celulosa refinada y natural; un ejemplo es N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO), usado como disolvente para la disolución no derivatizante de la celulosa para la producción de fibras lyocell. [<http://www.lenzing.com>].

40 Se ha demostrado el uso de líquidos iónicos como remplazo para disolventes orgánicos convencionales en procesos químicos, bioquímicos y de separación. Graenacher sugirió primero un proceso para la preparación de soluciones de celulosa calentando la celulosa en una sal líquida de cloruro de N-alquilpiridinio o N-arilpiridinio, patente de Estados Unidos N° 1.943.176, especialmente en presencia de una base que contiene nitrógeno tal como piridina. Sin embargo, ese hallazgo parece haberse tratado como una novedad de poco valor práctico porque el sistema salino fundido era, en ese momento, algo esotérico. Este trabajo original se emprendió en un momento en el que los líquidos iónicos eran esencialmente desconocidos y no se había descubierto el valor de los líquidos iónicos como una clase de disolventes.

45 Se ha descubierto que la celulosa puede disolverse en disolventes que se describen ahora como líquidos iónicos que están sustancialmente libres de agua, bases que contienen nitrógeno y otros disolventes. También se ha descubierto que puede usarse una amplia y variada gama de líquidos iónicos para proporcionar un mayor control y flexibilidad en la metodología global de procesamiento. Adicionalmente se ha descubierto que pueden obtenerse materiales que contienen celulosa a partir de un sistema disolvente líquido iónico sin usar disolventes orgánicos volátiles u otros disolventes indeseables en el proceso. Estos hallazgos se analizan en la siguiente descripción.

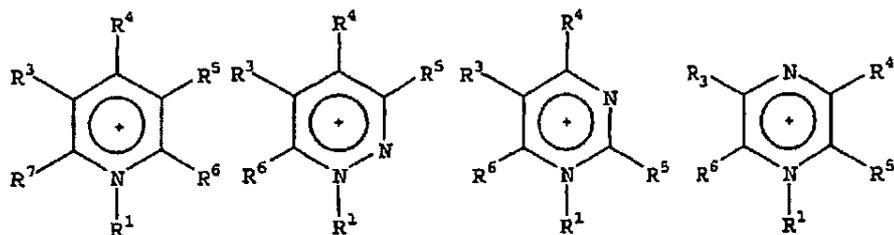
Breve resumen de la invención

Un método para disolver celulosa que comprende mezclar celulosa con un líquido iónico fundido que está fundido a una temperatura de menos de 150°C y que tiene menos del 5 por ciento en peso de una base que contiene nitrógeno para formar una mezcla, donde dicho líquido iónico está compuesto por cationes y aniones, y agitar la mezcla hasta que se

haya completado la disolución.

La mezcla se calienta en algunas realizaciones y ese calentamiento se realiza preferiblemente por irradiación con microondas.

5 Los cationes del líquido iónico son preferiblemente cíclicos y corresponden en estructura a una fórmula seleccionada entre el grupo compuesto por



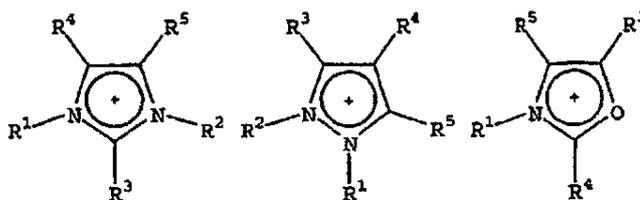
PIRIDINIO

PIRIDAZINIO

PIRIMIDINIO

PIRAZINIO

15

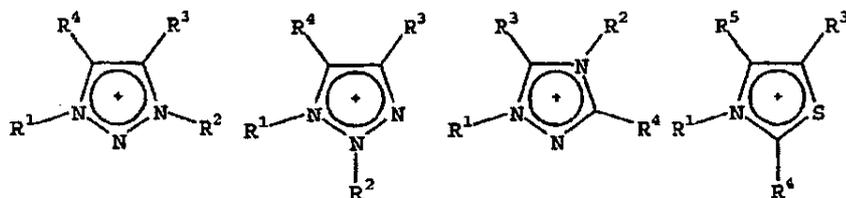


IMIDAZOLIO

PIRAZOLIO

OXAZOLIO

20

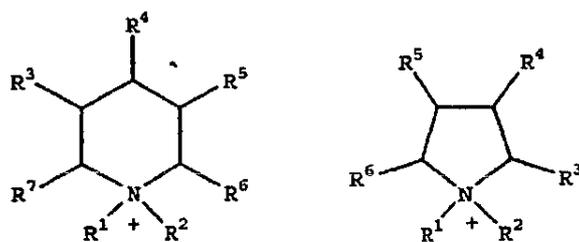


1,2,3-TRIAZOLIO

1,2,4-TRIAZOLIO

THIAZOLIO

25



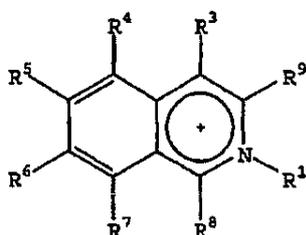
PIPERIDINIO

PIRROLIDINIO

30

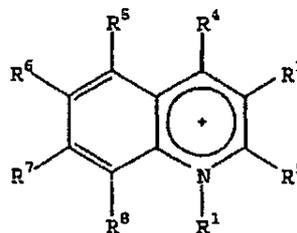
35

5



QUINOLINIO

e



ISOQUINOLINIO

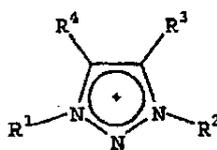
10

en las que R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo alcoxilquilo C_1-C_6 , y $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ y R^9 (R^3-R^9), cuando están presentes, son independientemente un hidruro, un alquilo C_1-C_6 , un grupo alcoxilquilo C_1-C_6 o un grupo alcoxi C_1-C_6 . Los aniones del líquido iónico son halógeno, pseudohalógeno, o carboxilato C_1-C_6 . Debe apreciarse que hay dos 1,2,3-triazoles isoméricos. Se prefiere que todos los grupos R no necesarios para la formación del catión sean hidruro.

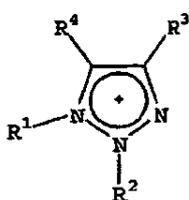
15

Es más preferido un catión que contiene un único anillo de cinco miembros que está libre de condensación con otras estructuras anulares. También se contempla un método de disolución de celulosa usando un líquido iónico compuesto por esos cationes. Ese método comprende mezclar la celulosa con un líquido iónico hidrófilo compuesto por esos cationes y aniones de anillo de cinco miembros en ausencia sustancial de agua para formar una mezcla. La mezcla se agita hasta que se haya completado la disolución. A continuación se ilustran cationes ejemplares en los que R^1, R^2 , y R^3-R^5 , cuando están presentes, son como se han definido anteriormente.

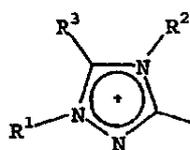
20



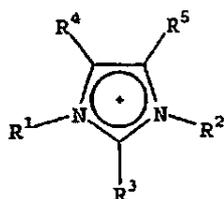
1,2,3-TRIAZOLIO



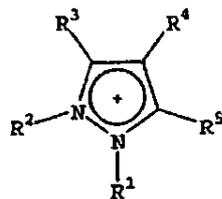
1,2,4-TRIAZOLIO



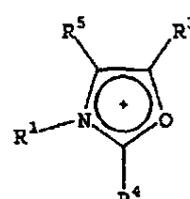
THIAZOLIO



IMIDAZOLIO



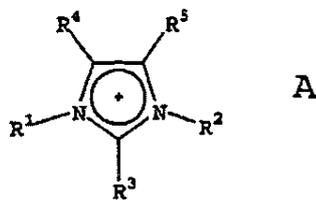
PIRAZOLIO



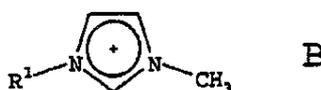
OXAZOLIO

25

De los cationes más preferidos que contienen un único anillo de cinco miembros libre de condensación con otras estructuras anulares, es particularmente preferido un catión imidazolio que corresponde en estructura a la Fórmula A, en la que R^1, R^2 , y R^3-R^5 , son como se han definido anteriormente.



5 Un ión imidazoljio 1,3-di-(alquil C₁-C₆)-sustituido es un catión más particularmente preferido; es decir, un catión imidazoljio en el que R³-R⁵ de la Fórmula A son cada uno hidruro, y R¹ y R² son independientemente cada uno un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo alcoxialquilo C₁-C₆. Es más preferido un catión 1-(alquil C₁-C₆)-3-(metil)-imidazoljio [C_n-mim, donde n = 1-6], y un halógeno es un anión preferido. Se ilustra un catión más preferido por un compuesto que corresponde en estructura a la siguiente Fórmula B, en la que R³-R⁵ de la Fórmula A son cada uno hidruro y R¹ es un grupo alquilo C₁-C₆ o un grupo alcoxialquilo C₁-C₆.



10

También se contempla una solución compuesta por celulosa en un disolvente líquido iónico hidrófilo fundido que es una base que contiene nitrógeno. Como anteriormente, el líquido iónico está compuesto por cationes y aniones que son preferiblemente los analizados anteriormente. Una solución más preferida está compuesta por celulosa disuelta en un líquido hidrófilo cuyos cationes contienen un único anillo de cinco miembros libre de condensación con otras estructuras anulares, como se ha analizado previamente. Una solución contemplada puede usarse tal cual para realizar reacciones adicionales sobre la celulosa tales como acilación para formar acetato o butirato de celulosa, o para la regeneración.

20

También se contempla un método para regenerar la celulosa. Ese método comprende mezclar una solución de celulosa en un disolvente líquido iónico hidrófilo fundido que tiene menos del 5 por ciento en peso de una base que contiene nitrógeno, o en un líquido iónico hidrófilo cuyos cationes contienen un único anillo de cinco miembros libre de condensación con otras estructuras anulares con un no disolvente líquido para la celulosa que es miscible con el líquido iónico. La mezcla causa que la celulosa y el líquido iónico formen fases sólidas y líquidas, respectivamente. La fase sólida es la celulosa regenerada que preferiblemente se recoge, en contraste con hacerse reaccionar adicionalmente *in situ*. Los líquidos iónicos usados en este método son los analizados anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

25 En los dibujos que forman una parte de esta descripción,

la Fig. 1 muestra dos fotografías de celulosa fibrosa original (izquierda) y celulosa regenerada (derecha) preparada por extrusión a partir de una jeringa de orificio ancho en agua, que ilustra que pueden prepararse fácilmente formas monolíticas;

30 la Fig. 2 es un gráfico que muestra una comparación de las trazas por análisis termogravimétrico (TGA) de muestras de celulosa regenerada (azul, negro) con celulosa fibrosa original (rojo);

la Fig. 3, en dos paneles como Fig. 3A y 3B, respectivamente, muestra los patrones de difracción por rayos X (XRD) de celulosa fibrosa original (Fig. 3A) y celulosa fibrosa regenerada a partir de [C₄mim] Cl (Fig. 3B); y

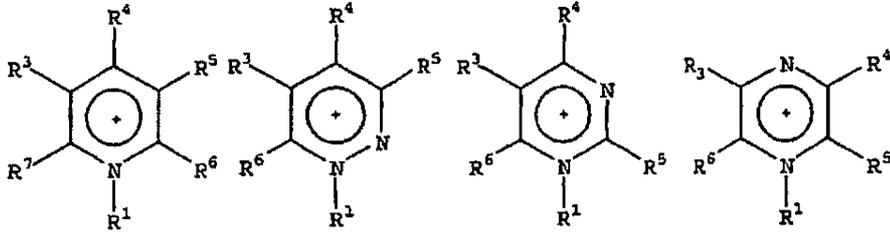
35 la Fig. 4, en cuatro paneles como Fig. 4A, 4B, 4C y 4D, son micrografías electrónicas de barrido de celulosa fibrosa (4A, 4B) y la muestra de celulosa A (una pulpa de madera usada en aplicaciones de acetato de celulosa; 4C, 4D) antes (4A, 4C) y después de la regeneración a partir de [C₄mim] Cl en agua (4B, 4D).

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a la formación de soluciones de celulosa en líquidos iónicos hidrófilos. El disolvente es un líquido iónico hidrófilo, que comprende un catión orgánico y un anión inorgánico u orgánico.

40 Se contempla un método para disolver la celulosa como una realización de la invención. En un aspecto, ese método comprende mezclar la celulosa con un líquido iónico hidrófilo compuesto por cationes y aniones que tiene menos del 5 por ciento en peso de base que contiene nitrógeno para formar una mezcla. La mezcla se agita hasta que se haya completado la disolución. La mezcla se calienta en algunas realizaciones, y ese calentamiento se realiza preferiblemente por irradiación con microondas. El líquido iónico se funde a una temperatura de menos de aproximadamente 150°C.

Un catión del líquido iónico cíclico ejemplar corresponde en estructura a una fórmula mostrada a continuación,

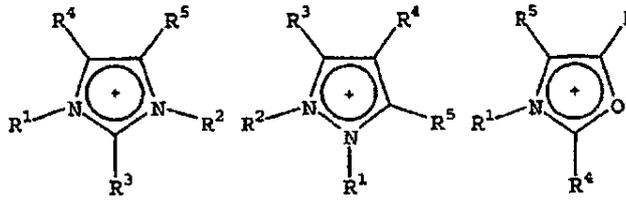


PIRIDINIO

PIRIDAZINIO

PIRIMIDINIO

PIRAZINIO

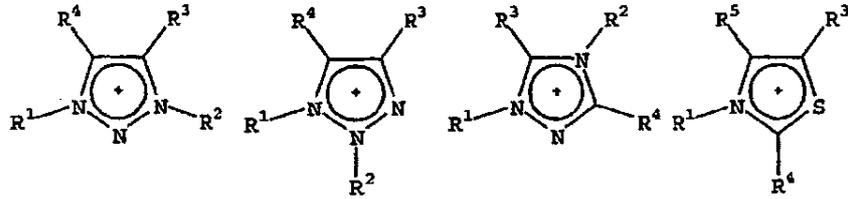


IMIDAZOLIO

PIRAZOLIO

OXAZOLIO

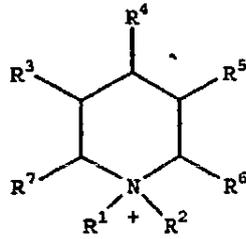
5



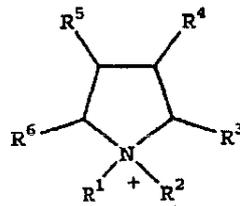
1,2,3-TRIAZOLIO

1,2,4-TRIAZOLIO

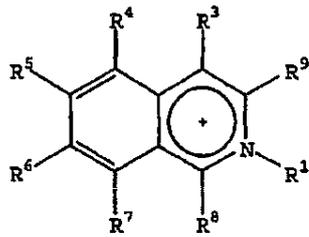
TIAZOLIO



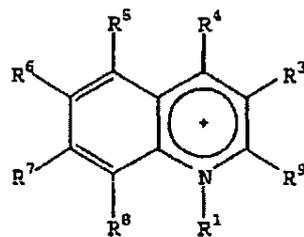
PIPERIDINIO



PIRROLIDINIO



QUINOLINIO



ISOQUINOLINIO

10

y

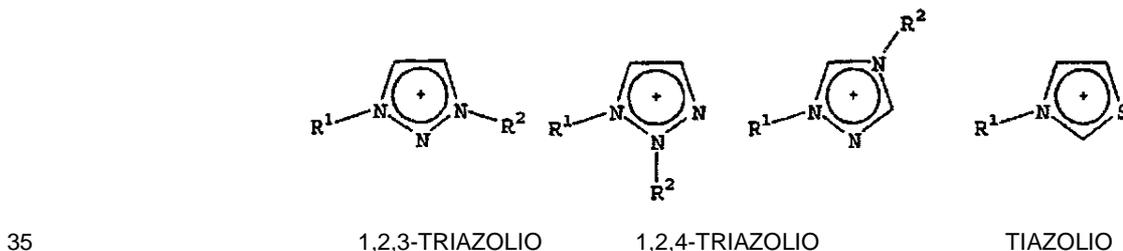
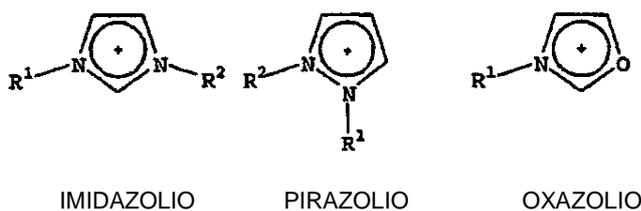
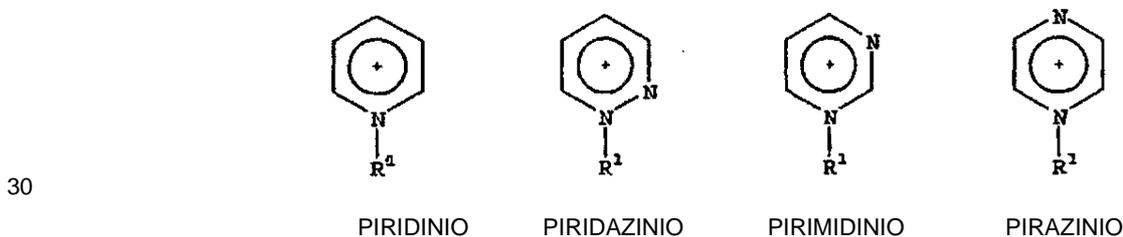
5 en los que R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo alcoxilquilo C_1-C_6 , y $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ y R^9 (R^3-R^9), cuando están presentes, son independientemente un hidruro, un alquilo C_1-C_6 , un grupo alcoxilquilo C_1-C_6 o un grupo alcoxi C_1-C_6 . Más preferiblemente, ambos grupos R^1 y R^2 son alquilo C_1-C_4 , siendo uno metilo, y R^3-R^9 , cuando están presentes, son preferiblemente hidruro. Los grupos alquilo C_1-C_6 y alquilo C_1-C_4 ejemplares incluyen metilo, etilo, propilo, iso-propilo, butilo, sec-butilo, iso-butilo, pentilo, iso-pentilo, hexilo, 2-etilbutilo, 2-metilpentilo y similares. Los grupos alcoxi C_1-C_6 correspondientemente contienen el grupo alquilo C_1-C_6 anterior unido a un átomo de oxígeno que también está unido al anillo catiónico. Un grupo alcoxilquilo contiene un grupo éter unido a un grupo alquilo, y en este caso contiene un total de hasta seis átomos de carbono.

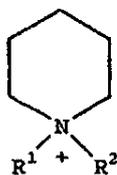
10 La expresión "cuando está presente" se usa a menudo en este documento con respecto al grupo R sustituyente porque no todos los cationes tienen todos los grupos enumerados. Todos los cationes contemplados contienen al menos cuatro grupos R, aunque R^2 no tiene que estar presente en todos los cationes.

15 Las expresiones "ausencia sustancial" y "sustancialmente libre" se usan como sinónimos para indicar que está presente menos de aproximadamente el 5 por ciento en peso de una base que contiene nitrógeno, por ejemplo. Más preferiblemente, está presente menos de aproximadamente el uno por ciento en la composición.

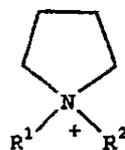
20 Un anión para un catión del líquido iónico contemplado es preferiblemente un ión de halógeno (cloruro, bromuro, o yoduro), perclorato, un ión de pseudohalógeno tal como tiocianato y cianato o carboxilato C_1-C_6 . Los pseudohaluros son monovalentes y tienen propiedades similares a las de los haluros [Shriver et al., *Inorganic Chemistry*, W.H. Freeman & Co., Nueva York (1990) 406-407]. Los pseudohaluros incluyen los aniones cianuro (CN^{-1}), tiocianato (SCN^{-1}), cianato (OCN^{-1}), fulminato (CON^{-1}) y azida (N_3^{-1}). Los aniones carboxilato que contienen 1-6 átomos de carbono (carboxilato C_1-C_6) y están ilustrados por formiato, acetato, propionato, butirato, hexanoato, maleato, fumarato, oxalato, lactato, piruvato y similares. Un líquido iónico contemplado es hidrófilo y por lo tanto difiere de los iones líquidos hidrófobos descritos en Koch et al. patente de Estados Unidos N° 5.827.602 o los de Bonhôte et al., patente de Estados Unidos N° 5.683.832 que contienen uno o más átomos de flúor unidos covalentemente a un átomo de carbono como en un anión trifluorometanosulfonato o trifluoroacetato.

25 Se prefiere que todos los grupos R que no son necesarios para la formación del catión; es decir, aquellos diferentes de R^1 y R^2 para compuestos diferentes de los cationes imidazolio, pirazolio y triazolio mostrados anteriormente, sean hidruro. Por tanto, los cationes mostrados anteriormente preferiblemente tienen una estructura que corresponde a una estructura mostrada a continuación, en la que R^1 y R^2 son como se han descrito anteriormente.

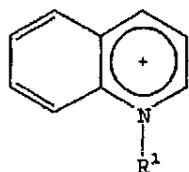




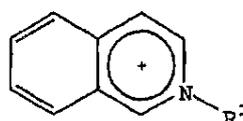
PIPERIDINIO



PIRROLIDINIO



QUINOLINIO

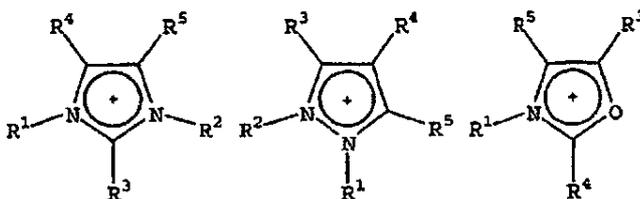


ISOQUINOLINIO

y

5

Es más preferido un catión que contiene un único anillo de cinco miembros que está libre de condensación con otras estructuras anulares. A continuación se ilustran cationes ejemplares en los que R^1 , R^2 , y R^3 - R^5 , cuando está presentes, son como se han definido anteriormente.

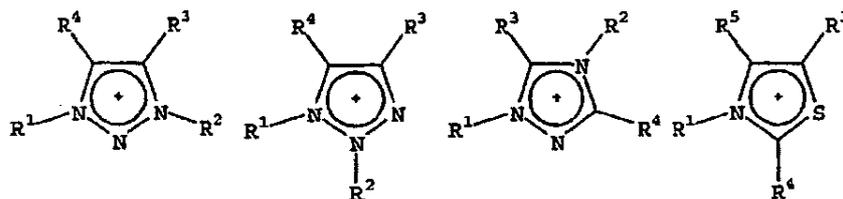


MIDAZOLIO

PIRAZOLIO

OXAZOLIO

10



1,2,3-TRIAZOLIO

1,2,4-TRIAZOLIO

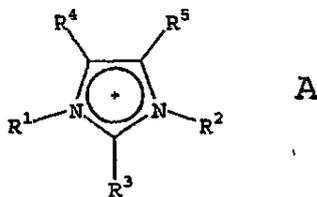
THIAZOLIO

15

Otro aspecto de la invención contempla un método para disolver la celulosa que comprende las etapas de mezclar la celulosa con un líquido iónico fundido que tiene menos del 5 por ciento en peso de una base que contiene nitrógeno para formar una mezcla. En este caso el líquido iónico está compuesto por cationes que contienen un único anillo de cinco miembros que está libre de condensación con otras estructuras anulares y aniones. La mezcla resultante se agita hasta que se haya completado la disolución. La mezcla puede calentarse como se analiza en otra parte de este documento para ayudar a la disolución.

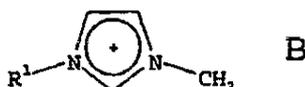
20

De los cationes más preferidos que contienen un único anillo de cinco miembros libre de condensación con otras estructuras anulares, se particularmente preferido un catión imidazolio que corresponde en estructura a la Fórmula A, en la que R^1 - R^5 son como se han definido anteriormente, y el anión del líquido iónico es un halógeno o pseudohalógeno.



5 Un ión imidazolio 1,3-di-(alquil C₁-C₆ o alcoxilalquil C₁-C₆)-sustituido es un catión más particularmente preferido; es decir, un catión imidazolio en el que R³-R⁵ de la Fórmula A son cada uno hidruro, y R¹ y R² son independientemente cada uno un grupo alquilo C₁-C₆ o alcoxilalquilo C₁-C₆. Más preferiblemente aún, uno de los grupos 1,3-di-alquilo C₁-C₆ (R¹ o R²) es metilo. Un anión del líquido iónico cuyo catión corresponde en estructura a un catión de Fórmula A es un halógeno o pseudohalógeno.

10 Un catión 1-(alquil C₁-C₆)-3-(metil)-imidazolio [C_n-mim, donde n = 1-6] es más preferido, y un halógeno es un anión más preferido. Se ilustra un catión más preferido por un compuesto que corresponde en estructura a la siguiente Fórmula B, en la que R³-R⁵, de la Fórmula A son cada uno hidruro y R¹ es un grupo alquilo C₁-C₆. Un anión más preferido es un ión cloruro.



15 Un líquido iónico contemplado es un líquido en o por debajo de una temperatura de 200°C, y preferiblemente por debajo de una temperatura de 150°C y por encima de una temperatura de -100°C. Por ejemplo, las sales de haluro de N-alquilisoquinolinio y N-alquilquinolinio tienen puntos de fusión de menos de aproximadamente 150°C. El punto de fusión del cloruro de N-metilisquinolinio es de 183°C, y el yoduro de N-etilquinolinio tiene un punto de fusión de 158°C. Más preferiblemente, un líquido iónico contemplado es líquido (fundido) a o por debajo de una temperatura de aproximadamente 120°C y por encima de una temperatura de menos 44°C (-44°C). Mucho más preferiblemente, un líquido iónico contemplado es líquido (fundido) a una temperatura de -10°C a 100°C.

20 La celulosa puede disolverse sin derivatización a alta concentración en líquidos iónicos por calentamiento hasta 100°C, por calentamiento hasta 80°C en un baño ultrasónico, y de forma mucho más eficaz usando calentamiento por microondas de las muestras usando un horno microondas doméstico. Usando un calentador por microondas se prefiere calentar la mezcla de líquido iónico hidrófilo y celulosa hasta una temperatura de aproximadamente 100°C a 150°C.

25 Un líquido iónico contemplado tiene una presión de vapor extremadamente baja y típicamente se descompone antes de la ebullición. Las temperaturas de licuefacción [es decir, los puntos de fusión (MP) y las temperaturas de transición vítrea (T_g)] y las temperaturas de descomposición para líquidos iónicos ilustrativos que contienen el ión 1,3-di-alquilo C₁-C₆-imidazolio en el que uno de R¹ y R² es metilo se muestran en la siguiente tabla.

Líquido iónico	Temperatura de licuefacción (°C)	Temperatura de descomposición (°C)	Cita*
[C ₂ mim] Cl		285	a
[C ₃ mim] Cl		282	a
[C ₄ mim] Cl	41	254	b
[C ₆ mim] Cl	-69	253	
[C ₈ mim] Cl	-73	243	
[C ₂ mim] I		303	a
[C ₄ mim] I	-72	265	b
[C ₄ mim] [PF ₆]	10	349	b

(cont.)			
[C ₂ mim] [PF ₆]	58-60	375	c, a
[C ₃ mim] [PF ₆]	40	335	a
[iC ₃ mim] [PF ₆]	102		a
[C ₆ mim] [PF ₆]	-61	417	d
[C ₄ mim] [BF ₄]	-81	403, 360	d, e
[C ₂ mim] [BF ₄]		412	a
[C ₂ mim] [C ₂ H ₃ O ₂]	45		c
[C ₂ mim] [C ₂ F ₃ O ₂]	14	aprox. 150	f
a) Ngo et al., <i>Thermochim. Acta</i> , 2000, 357 , 97. b) Fannin et al., <i>J. Phys. Chem.</i> , 1984, 88 , 2614. c) Wilkes et al., <i>Chem. Commun.</i> , 1992, 965. d) Suárez et al., <i>J. Chim. Phys.</i> , 1998, 95 , 1626. e) Holbrey et al., <i>J. Chem. Soc., Dalton Trans.</i> , 1999, 2133. f) Bonhôte et al., <i>Inorg. Chem.</i> , 1996, 35 , 1168.			

5 Se han preparado los líquidos iónicos ilustrativos de 1-alkil-3-metil-imidazolio, [C_n-mim]X [n = 4 y 6, X = Cl⁻, Br⁻, SCN⁻, (PF₆)⁻, (BF₄)⁻], así como [C₈-mim] Cl cuyo uso no está reivindicado. Se ha examinado la disolución de la celulosa (celulosa fibrosa, de Aldrich Chemical Co.) en esos líquidos iónicos ilustrativos en condiciones ambientales y con calentamiento hasta 100°C, con sonicación y con calentamiento por microondas. La disolución se potencia por el uso de calentamiento por microondas. Las soluciones de celulosa pueden prepararse muy rápidamente, lo que ahorra energía y proporciona beneficios económicos asociados.

10 Un líquido iónico contemplado y una solución preparada a partir de dicho líquido es un líquido o solución que contiene aproximadamente un uno por ciento o menos de una base que contiene nitrógeno. Por tanto, cuando se prepara una solución, se prepara mezclando el líquido iónico y la celulosa que tiene menos del 5 por ciento en peso de una base que contiene nitrógeno para formar una mezcla.

15 La celulosa a disolver puede estar en sustancialmente cualquier forma que sea susceptible a humedecerse por un líquido. Las formas de celulosa ejemplares útiles en este documento incluyen celulosa en forma de celulosa fibrosa, pulpa de madera, hilachas, borras de algodón y papel. Por ejemplo, se disolvió celulosa fibrosa al 25 por ciento en peso en [C₄mim] Cl por calentamiento por microondas para proporcionar una solución viscosas, ópticamente transparente.

La celulosa puede disolverse en una serie de líquidos iónicos. La celulosa puede disolverse para derivatización y para análisis, por ejemplo, por cromatografía por exclusión de tamaño.

20 La celulosa puede disolverse fácilmente en líquidos iónicos usando un horno microondas doméstico como fuente de calentamiento. El calentamiento por microondas potencia significativamente la disolución de la celulosa en líquidos iónicos. La disolución inducida por microondas de la celulosa en líquidos iónicos es un proceso muy rápido de modo que se reduce la caída del grado de polimerización. Siendo un proceso relativamente rápido, la disolución ahorra energía.

La celulosa presenta alta solubilidad en los líquidos iónicos. Se obtienen soluciones cristalinas líquidas birrefringentes y viscosas a alta concentración, por ejemplo del 10 al 25 por ciento en peso.

25 Una solución contemplada de celulosa en un líquido iónico puede contener celulosa en una cantidad de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 35 por ciento en peso de la solución. Más preferiblemente, la celulosa está presente del 5 al 25 por ciento en peso de la solución. Aún más preferiblemente, la celulosa está presente del 10 al 25 por ciento en peso de la solución.

30 Los líquidos iónicos que contienen aniones cloruro parecen ser los más eficaces. El anión cloruro no es necesario; también se observó solubilidad razonable cuando el líquido iónico contenía aniones tiocianato, perclorato y bromuro. No se observó solubilidad para líquidos iónicos que contenían aniones tetrafluoroborato o hexafluorofosfato.

Puede emplearse una gama de diferentes cationes. De los seleccionados de las series habituales usadas para preparar líquidos iónicos, parecía que las sales de imidazolio eran las más eficaces, mostrando el catión imidazolio más pequeño la disolución más fácil. Las sales de alquil-piridinio libres de base orgánica eran menos eficaces y no se observó solubilidad significativa en la sal de cloruro de alquilfosfonio de cadena larga examinada. Se conocen sales de fosfonio y amonio cuaternario que contienen sustituyentes alquilo de cadena corta, pero tienen mayores puntos de fusión y a menudo no son líquidas en el intervalo aceptable para su definición como líquidos iónicos.

El uso de un líquido iónico de cloruro de imidazolio como disolvente para la celulosa proporciona una mejora significativa sobre la solubilidad presentada previamente de la celulosa en la sal orgánica/base de cloruro de N-bencilpiridinio/piridina que se analiza en la patente de Estados Unidos N° 1.943.176, y en la que la solubilidad máxima era del 5 por ciento en peso. De hecho, no son necesarias las bases que contienen nitrógeno adicionales que se usaron en esa patente para obtener buena solubilidad de la celulosa en los líquidos iónicos.

La celulosa pueden regenerarse mezclando (poniendo en contacto) la solución de líquido iónico con un no disolvente líquido para la celulosa que es miscible con el líquido iónico. El no disolvente líquido es preferiblemente miscible con agua. Los no disolventes líquidos ejemplares incluyen agua, un alcohol tal como metanol, o etanol, acetonitrilo, un éter tal como furano o dioxano y una cetona tal como acetona. La ventaja del agua es que el proceso evita el uso de un compuesto orgánico volátil (VOC). La regeneración no requiere el uso de disolventes orgánicos volátiles. El líquido iónico puede secarse y volver a usarse después de la regeneración.

La celulosa puede regenerarse a partir de los líquidos iónicos en una diversidad de formas estructurales. Estos pueden incluir masas floculentas o polvos (preparados por inactivación másica), tubos, fibras y productos de extrusión, y películas. Durante la extrusión, el compuesto de celulosa puede manipularse para preparar diferentes formas. Parece que la celulosa regenerada es relativamente homogénea a partir de las imágenes de micrografía electrónica de barrido (SEM). En la preparación de tubos, fibras y otros productos de extrusión, la etapa de mezcla se realiza extruyendo la solución de celulosa a través de un troquel y en el no disolvente.

Ejemplo 1: Disolución de celulosa

Se descubrió que el mejor líquido iónico para la disolución de un material de ensayo ilustrativo, celulosa fibrosa regenerada, era [C₄mim] Cl. En un procedimiento genérico, la celulosa fibrosa (0,2 g) se colocó en [C₄mim] Cl fundido (2 g) en un vial vidrio y se calentó en un horno microondas doméstico con pulsos de calentamiento de 3 x 5 segundos. Después de cada pulso de calentamiento, el vial se retiró y se agitó con vórtice para mezclar los contenidos, después se volvió a colocar en el microondas. Se obtuvo una solución ópticamente transparente y viscosa de celulosa en el líquido iónico.

Pudieron prepararse de este modo soluciones con concentraciones variables de celulosa disuelta en el líquido iónico. Las soluciones eran cada vez más viscosas con la concentración de celulosa. Al 25 por ciento en peso de celulosa, la solución transparente era aún trabajable. A concentraciones mayores de celulosa, se formaba un gel viscoso y opaco. El límite de solubilidad eficaz para la celulosa en [C₄mim] Cl no se identificó claramente, pero depende del grado de procesamiento mecánico de la pasta altamente viscosa formada cuando la composición de celulosa era de más del 25 por ciento en peso.

La solubilidad de la celulosa en [C₄mim] Cl es significativamente mayor que la que puede obtenerse usando otros disolventes. Por ejemplo, se han descrito soluciones de celulosa disueltas en un máximo del 5 por ciento en peso en hidratos de sales inorgánicas fundidas. [Leipner et al., *Macromol. Chem. Phys.*, (2000) **201**:2041.]

Usando calentamiento convencional, la disolución de la celulosa era baja, tardando hasta varias horas el calentamiento a 70-100°C para obtener una solución transparente. Colocando periódicamente las muestras en un baño ultrasónico, se potenciaba la velocidad de disolución.

Ejemplo 2: Disolución de celulosa en sales de 1,3-dialquilimidazolio como una función de aniones y cationes

La celulosa se disolvía fácilmente en los líquidos iónicos en altas concentraciones en comparación con los disolventes habituales. Se exploraron líquidos iónicos con diferentes cationes en forma de sus sales cloruro. Estos incluían [C₆mim] Cl y [C₈mim] Cl. Se descubrió que la solubilidad de la celulosa en los líquidos iónicos basados en imidazolio disminuía aumentando la longitud de la cadena alquilo del catión.

Se exploró una serie de aniones, variando desde aceptores pequeños de enlaces de hidrógeno (Cl⁻) hasta aniones grandes no de coordinación (tetrafluoroborato y hexafluorofosfato) en forma de sales [C₄mim]⁺. Los aniones incluían Cl⁻, Br⁻, tiocianato, perclorato, hexafluorofosfato y tetrafluoroborato. Estos resultados se muestran en la Tabla 1, a continuación en este documento.

Se descubrió que los líquidos iónicos que contienen aniones que son fuertes aceptores de enlaces de hidrógeno (halógeno y pseudohalógeno) daban buenos resultados de disolución. Se sabe que todos estos aniones son aceptores de enlaces de hidrógeno y participan en redes de enlaces de hidrógeno extendidas. También se ha determinado que la celulosa no podía disolverse en líquidos iónicos que contienen aniones 'no de coordinación', incluyendo BF₄⁻ y PF₆⁻. Otros aniones no de coordinación incluyen los aniones que contienen trifluorometilsulfonilo tales como trifluorometilsulfonato, bis-trifluorometilsulfonilamida (NTf₂⁻) y similares.

Por tanto, parece que los requisitos para la disolución incluyen la presencia del anión de fuerte coordinación. El catión

aromático, que puede participar en la donación de enlaces de hidrógeno, también puede ser necesario, aunque estos cationes son débiles donadores de enlaces de H.

5 Se ha reconocido la importancia de las propiedades de los enlaces de hidrógeno de los disolventes para la disolución de la celulosa. Por ejemplo, el NMMO puede formar dos enlaces de hidrógeno con el agua o polisacáridos. [Maia et al., *Acta. Cryst. B*, (1981) 37:1858.] Tanto el NMMO anhidro como el monohidrato son buenos disolventes para la celulosa. Sin embargo, cuando está hidratado con dos o más moléculas de agua, el NMMO ya no es un disolvente para la celulosa, y está preferentemente solvatado por el agua.

10 El calentamiento de las muestras habitualmente es necesario para posibilitar la disolución. El efecto de ese calentamiento puede ser permitir que el disolvente de líquido iónico penetre en la pared de la fibra, lo que posibilita la rotura de la fibra y la estructura de microfibrillas y la formación competitiva de enlaces de hidrógeno con el agua encapsulada.

Los líquidos iónicos se calientan de forma muy eficaz en condiciones de microondas. Por tanto, pueden obtenerse temperaturas muy localizadas que promueven la disolución de la celulosa alterando la fuerte formación de enlaces de hidrógeno mediada por el agua de las cadenas poliméricas naturales.

15

Tabla 1

Solubilidad de celulosa fibrosa en líquidos iónicos

Líquido iónico	Método	Solubilidad (porcentaje ponderal)
[C ₄ mim] Cl	calor (100°C) (70°C)	5 por ciento-3 por ciento
[C ₄ mim] Cl	calor (80°C) + sonicación	5 por ciento
[C ₄ mim] Cl	microondas calentamiento (pulsos 3x5 segundos)	25 por ciento, solución viscosa transparente
[C ₄ mim] Br	microondas	5-7 por ciento
[C ₄ mim] SCN	microondas	5-7 por ciento
[C ₄ mim] [BF ₄]	microondas	insoluble
[C ₄ mim] [PF ₆]	microondas	insoluble
PR ₄ Cl*	microondas	insoluble
NR ₄ Cl*	microondas	descompuesto
[C ₆ mim] Cl	calor (100°C)	5 por ciento
[C ₈ mim] Cl	calor (100°C)	escasamente sol

*PR₄Cl = cloruro de tetradecil-trihexilfosfonio; NR₄Cl = cloruro de tetrabutilamonio.

Ejemplo 3: Regeneración de celulosa

Se descubrió que la celulosa precipitaba en la solución de líquido iónico por la adición de agua. Esta incompatibilidad es la base para el procedimiento de regeneración descrito a continuación.

5 Se midió la concentración de agua que podía estar presente en [C₄mim] Cl, manteniendo al mismo tiempo las propiedades disolventes del líquido iónico añadiendo cantidades conocidas de agua al líquido iónico y después realizando el proceso de disolución con calentamiento por microondas. Cuando el contenido de agua del líquido iónico era mayor de aproximadamente el 1 por ciento en peso (aproximadamente 0,5 moles de H₂O fraccionada), las propiedades disolventes se alteraban significativamente y se descubrió que la celulosa fibrosa ya no era soluble.

10 Cuando se disolvieron elevadas concentraciones de celulosa (más del 10 por ciento en peso) en [C₄mim] Cl, se obtuvieron soluciones que eran ópticamente anisotrópicas entre filtros de polarización cruzada y presentaban birrefringencia. La formación de soluciones cristalinas líquidas de celulosa puede tener aplicaciones útiles para la generación de nuevos materiales avanzados. La conservación de la anisotropía en fase sólida es especialmente deseable, lo que conduce a propiedades mecánicas potenciadas y materiales de alta resistencia. Además, en otras áreas tales como óptica, también pueden explotarse cualidades específicas debido a la anisotropía.

Ejemplo 4: Estudios de solubilidad de la celulosa

La solubilidad de la celulosa en líquidos iónicos puede controlarse por cambios en el anión y el catión. La necesidad de un anión polar pequeño está indicada por la elevada solubilidad de la celulosa en los líquidos iónicos que contienen cloruro, con solubilidad reducida en los sistemas de bromuro y sin solubilidad en sistemas de tetrafluoroborato y hexafluorofosfato.

20 También parece que la solubilidad disminuye aumentando el tamaño del catión tal como aumentando la longitud del grupo alquilo, y también sustituyendo una función metilo en la posición C-2 (un grupo R³) del anillo imidazolio. Por tanto, tanto la densidad de carga como la capacidad de donación de enlaces de hidrógeno en el catión pueden ser importantes y pueden modificarse fácil y selectivamente por variación en la funcionalidad del líquido iónico. Dicha modificación permite un control simple de la reología y la composición de las soluciones, lo que es beneficioso para el posterior procesamiento de la celulosa disuelta. Se demostró que la presencia de agua en el líquido iónico disminuía significativamente la solubilidad de la celulosa, supuestamente a través de formación competitiva de enlaces de hidrógeno con las microfibrillas de celulosa que inhibe la solubilización.

30 Se realizaron estudios principales con celulosa fibrosa regenerada. También se realizaron estudios adicionales sobre otras muestras de celulosa. Se investigaron tres muestras secas de pulpa para disolución de líneas de producción. La Muestra A, una pulpa de madera usada en aplicaciones de acetato de celulosa, tiene un 98,7 por ciento en R-18; la Muestra B, una pulpa de madera usada en aplicaciones de rayón, tiene un 97,5 por ciento en R-18; la Muestra C, una pulpa de madera usada en aplicaciones de rayón, tiene un 96,8 por ciento en R-18. [El ensayo R-18 es un ensayo normalizado de TAPPI (del inglés Technical Association of Pulp and Paper Industry (asociación técnica de la industria del papel y la pulpa) que mide la fracción de celulosa resistente a la disolución en solución de sosa cáustica al 18 por ciento.] El grado de polimerización (DP; medida de la longitud de cadena) para las tres pulpas es: Muestra A; 1056, Muestra B; 470, Muestra C; 487. Se descubrió que las tres muestras eran más fácilmente solubles en [C₄mim] Cl que la celulosa fibrosa.

40 La celulosa fibrosa podía disolverse a más del 5 por ciento en líquidos iónicos [C₄mim] Br y [C₄mim] SCN, pero esas disoluciones eran más difíciles de conseguir que cuando se usaba un sistema [C₄mim] Cl. En las condiciones de calentamiento, se descomponían el cloruro de trietilamonio y el cloruro de tetrabutilamonio.

45 En otro estudio, se disolvió papel de filtro Whatman sin cenizas en líquido iónico [C₄mim] Cl usando el proceso de microondas descrito anteriormente. En el contacto inicial y el calentamiento por microondas, el papel de filtro llegaba a ser translúcido y se observó que se hinchaba según se absorbía el líquido iónico en la matriz. En el posterior calentamiento y la agitación, el papel de filtro se disolvía completamente a una carga del 5 por ciento en peso proporcionando una solución transparente e incolora. Cuando el líquido iónico se cargaba al 10 por ciento en peso con papel de filtro, la disolución completa llegaba a ser mucho más difícil y se obtenía una solución viscosa que contenía papel de filtro impregnado con líquido iónico residual.

50 Las tres muestras de pulpa de madera se disolvían más fácilmente que la muestra de celulosa fibrosa. Se realizaron ensayos para preparar una solución al 5 por ciento en [C₄mim] Cl (0,5 g en 10 g de líquido iónico) usando calentamiento por microondas en pulsos de 3 segundos. Con carga aumentada, se producen mezclas muy viscosas, la mejor descripción sería una pasta. Hasta aproximadamente un 25 por ciento en peso de carga de la celulosa fibrosa, la pasta podía trabajarse con una espátula y con calentamiento y manipulación prolongados producía un material transparente. Se obtuvo una mezcla parcialmente opaca no homogénea, a mayor carga.

Ejemplo 6: Procesamiento de soluciones de celulosa

55 Las soluciones de celulosa en líquidos iónicos pueden procesarse de forma simple. La celulosa puede regenerarse a partir de la solución de líquido iónico mezclando el líquido iónico que contiene celulosa con agua. También pueden usarse otras soluciones precipitantes. Son soluciones ilustrativas de dichas soluciones el etanol, la acetona, el agua, y soluciones salinas acuosas o puras.

5 La celulosa puede regenerarse en una amplia gama de formas macroscópicas dependiendo de cómo se consigue el contacto de la solución de líquido iónico y el líquido de regeneración. Se han preparado monolitos, fibras y películas para ilustrar el alcance para el procesamiento de la celulosa a partir del líquido iónico por formación en una fase acuosa. La rápida mezcla de la solución de líquido iónico con una corriente acuosa provoca la precipitación de la celulosa en forma de una masa floculenta pulverulenta. Como alternativa, la extrusión de la solución de líquido iónico/celulosa en un no disolvente (por ejemplo, agua) posibilita la preparación de fibras y varillas delgadas, como se observa en la Fig. 1. El producto de extrusión inicial es maleable, y se endurece en contacto con el agua según se difunde el líquido iónico desde el producto de extrusión en solución.

10 Puede obtenerse una película de celulosa recubriendo una superficie apropiada tal como un portaobjetos de microscopio, de vidrio, con una capa uniforme de solución de celulosa (de aproximadamente 1-2 mm de grosor). Después se sumerge el portaobjetos en un baño de agua. Las muestras de celulosa regeneradas iniciales eran flexibles y aparentemente muy porosas. En el secado, se producía una contracción significativa para formar una película dura, elástica.

15 También puede moldearse una celulosa a partir de una solución de líquido iónico en diversas formas. La solución se vierte en un molde y se añade un no disolvente para causar que la celulosa precipite.

20 Como la viscosidad de la solución y la concentración de celulosa pueden controlarse independientemente por la elección de un líquido iónico diferente entre una serie homogénea (por ejemplo, [C₄mim] Cl o [C₆mim] Cl) o cambiando la temperatura, pueden optimizarse las condiciones de procesamiento para una preparación de producto particular. Por tanto, control de la metodología de contacto entre la solución de líquido iónico y el agua permite regenerar la celulosa a partir de una solución con una amplia diversidad de morfologías por simple variación de las condiciones de procesamiento y el líquido iónico.

25 El uso de agua como solución de regeneración tiene beneficios ambientales potenciales y ventajas de costes sobre las metodologías actuales de procesamiento que hacen uso de disolventes orgánicos volátiles. El líquido iónico puede recuperarse de la solución acuosa y reutilizarse eliminando el agua. El método de eliminación de agua se ha demostrado a escala de laboratorio evaporando la solución de agua/líquido iónico a sequedad. Sin embargo, a escala industrial, pueden resultar ser más prácticos otros métodos para la eliminación del agua. Las alternativas ilustrativas incluyen ósmosis inversa, permeación- evaporación, y desalación del líquido iónico.

Ejemplo 6: Propiedades físicas de la celulosa regenerada

30 La celulosa regenerada se caracterizó por calorimetría de exploración diferencial (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), y difracción de rayos X en polvo (XRD) para determinar si la regeneración a partir del líquido iónico había causado algún cambio en la morfología molecular de la celulosa. Se usó microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar la estructura másica de los materiales de celulosa preparados por regeneración a partir del líquido iónico (véase la Fig. 5).

35 Se recogieron termogramas DSC y TG para la celulosa precipitada en la solución de líquido iónico, y se compararon con el material de celulosa original. Las muestras se colocaron en un portamuestras de platino y se calentaron hasta 600°C en una atmósfera de nitrógeno a 10°C min⁻¹.

40 La Fig. 2 muestra las curvas TGA para la celulosa fibrosa original y la forma regenerada, preparada a partir de [C₄mim] Cl. La celulosa pura muestra una rápida descomposición en un intervalo estrecho de temperatura de 350-360°C. La regeneración a partir del líquido iónico disminuye la temperatura de inicio para la descomposición, pero provoca rendimientos de carbonizado mayores (material carbonáceo no volátil) en pirólisis.

45 Para la celulosa fibrosa reformada a partir de [C₄mim] Cl, la XRD en polvo muestra solamente pequeños cambios en la morfología. El grado de cristalinidad de la celulosa fibrosa parece disminuir ligeramente después de la disolución y regeneración a partir de [C₄mim] Cl como se indica por la intensidad relativa y la forma del pico nítido a aproximadamente 10° (d = 4 Å) y la ancha banda de difracción subyacente, mostrada en la Fig. 3.

El índice de cristalinidad de la celulosa, I_c , puede calcularse usando la siguiente ecuación:

$$I_c = 1 - (I_{min} / I_{max})$$

en la que I_{min} , es la intensidad mínima entre $2\theta = 18-19^\circ$, y la I_{max} es la intensidad del pico cristalino al máximo entre $2\theta = 22-23^\circ$. Esto se tomó de:

Marson et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 1355-1360.

50 En una muestra que se almacenó en el líquido iónico durante varias semanas, y después se regeneró, la XRD es diferente, y carece de los picos característicos para las regiones cristalinas de la celulosa. Se observó una única banda ancha, característica de un material amorfo. Esto puede indicar una lenta descomposición de las cadenas poliméricas con el tiempo, que se observó después del hinchamiento de la celulosa en amoníaco líquido para generar la forma de celulosa III.

55 Se disolvió una muestra de celulosa fibrosa en [C₄mim] Cl para dar una solución homogénea al 5 por ciento en peso. Las dos muestras se regeneraron por separado en forma de (i) una masa floculenta en agua, y (ii) en forma de una varilla por

extrusión en agua desde una jeringa. Ambas formas regeneradas se lavaron con agua, después se secaron al aire durante 1 semana para asegurar el equilibrio del contenido de humedad con la atmósfera ambiente.

5 Las señales de XRD en polvo y los índices de cristalinidad determinados para la celulosa fibrosa original, y las dos formas regeneradas se muestran en las siguientes figuras. En estos estudios particulares, la masa floclulenta regenerada pulverulenta mostró un patrón de difracción amorfo sin cristalinidad, mientras que la forma de varilla extruída tenía un índice de cristalinidad que era indistinguible del material fibroso original. Estos resultados indican que el grado de cristalinidad (y por tanto, la microestructura) de la celulosa puede manipularse durante el proceso de regeneración para fabricar materiales con microcristalinidad variable de cristalina a amorfa.

10 Las modificaciones a la estructura másica de la celulosa regenerada se muestran a partir de micrografías electrónicas de barrido, en la Fig. 5, de las muestras no tratadas iniciales y la celulosa regenerada a partir de [C₄mim] Cl. Las muestras iniciales de celulosa fibrosa y la pulpa para disolver muestran fibras a un aumento 300x en la SEM. Después de la regeneración, en ambos casos, la celulosa tenía una morfología completamente cambiada y presentaba una textura áspera pero aglomerada en la que se han fusionado las fibras. Los datos de SEM indican que las fibrillas de celulosa pueden solubilizarse y regenerarse con una macroestructura relativamente homogénea.

15 **Ejemplo 7: Eliminación del líquido iónico de la celulosa regenerada**

Se realizó una serie de estudios para determinar si los líquidos iónicos quedaban atrapados o encapsulados dentro de la matriz de celulosa durante el proceso de regeneración. Usando una muestra marcada con carbono-14 de [C₄mim] Cl como disolvente para disolver, se disolvió una muestra de celulosa fibrosa (1 g de una solución al 2% (p/p) que contenía 20 40 µl de [C₄mim] Br marcado con carbono-14), después se regeneró en forma de una varilla extruída. Se determinó la radiactividad de la muestra, y se controló según se lavaba la muestra secuencialmente por contacto con volúmenes conocidos de agua.

La solución de celulosa/líquido iónico después se diluyó con 5 ml de agua desionizada, y se midió la actividad inicial de la solución de celulosa/líquido iónico/agua. Después del muestreo, se decantó la fase acuosa, y se añadieron 5 ml 25 adicionales de agua desionizada. Esta solución después se mezcló bien, y se midió de nuevo la actividad. Este procedimiento se repitió 10 veces.

El cambio en la actividad de las soluciones de lavado acuosas con cada lavado indica que se extraída de forma eficaz todo el líquido iónico de la celulosa en 4-5 lavados, cada uno con 5 veces el volumen inicial del líquido iónico. Pero midiendo la actividad residual después del décimo lavado, se determinó que aproximadamente 76 µg de líquido iónico por gramo de celulosa (76 ppm) permanecía en la celulosa regenerada.

30 **Ejemplo 8: Propiedades de las soluciones de celulosa/líquido iónico**

35 Cuando se disuelve la celulosa en [C₄mim] Cl a elevadas concentraciones (> 10% en peso), se obtuvieron soluciones altamente viscosas que eran ópticamente anisotrópicas entre filtros de polarización cruzada y presentaban birrefringencia. En la siguiente tabla se indican soluciones de concentración variable de celulosa en [C₄mim] Cl en las que se observaba birrefringencia en polarizadores cruzados. La birrefringencia es indicativa de una fase cristalina líquida, ya sea nemática o esméctica, en la que las cadenas poliméricas se ordenan parcialmente con un orientador másico. Es deseable la formación de soluciones poliméricas cristalinas líquidas y puede usarse para preparar materiales de alta resistencia que conserven la anisotropía de la solución en fase sólida produciendo propiedades mecánicas potenciadas.

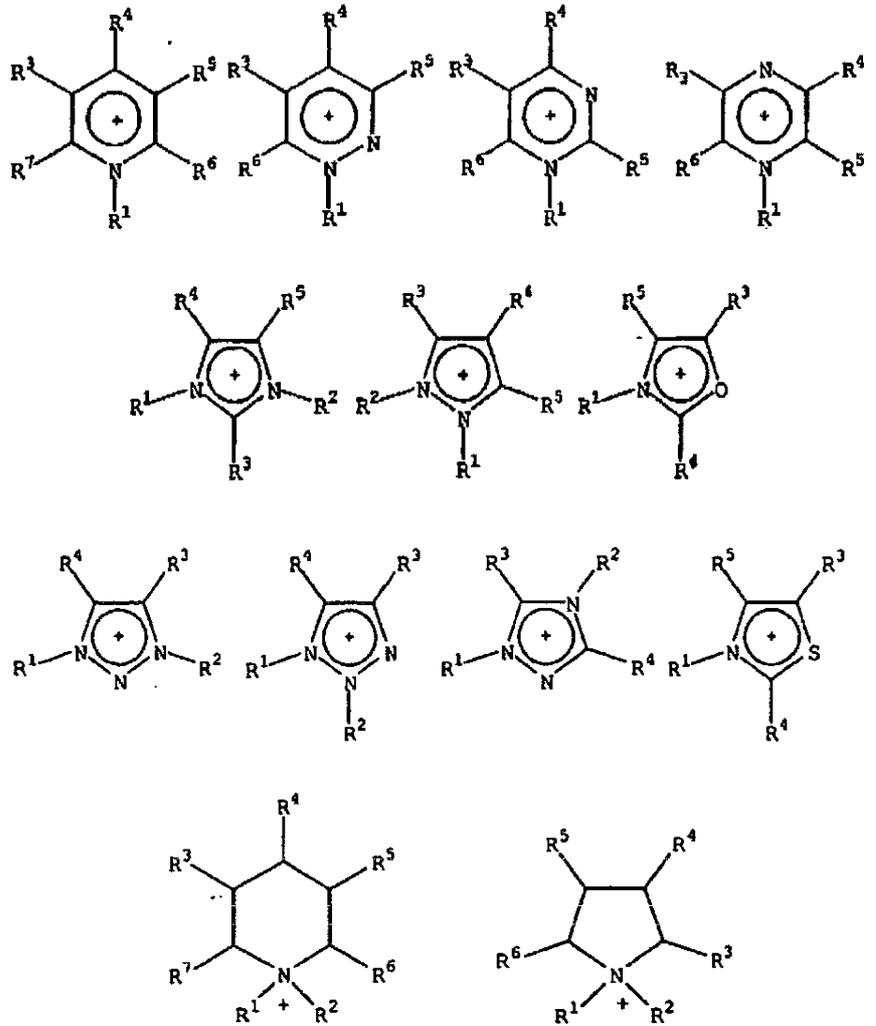
Soluciones de celulosa con propiedades cristalinas líquidas

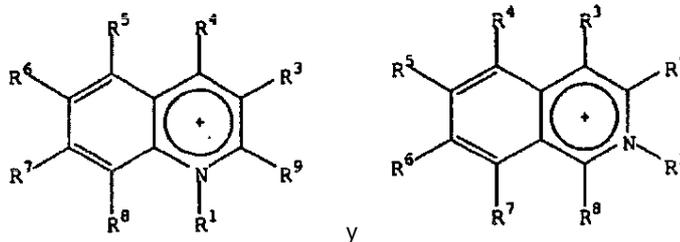
Concentración de celulosa (% p/p)	Rota el plano de la luz polarizada
5%	NO
10%	NO
15%	SI
20%	SI
25%	SI

40

REIVINDICACIONES

1. Un método para disolver celulosa que comprende mezclar celulosa con un líquido iónico fundido que se funde a una temperatura de menos 150°C y que tiene menos del 5 por ciento en peso de una base que contiene nitrógeno para formar una mezcla, en el que dicho líquido iónico está compuesto por cationes y aniones, y agitar la mezcla hasta que se haya completado la disolución.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha mezcla se irradia con radiación microondas para ayudar a la disolución.
3. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que los aniones de dicho líquido iónico son cloruro, bromuro, yoduro, perclorato, cianuro, tiocianato, cianato, fulminato, azida, o carboxilato C₁-C₆.
4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que los aniones son formiato, acetato, propionato, butirato, hexanoato, maleato, fumarato, oxalato, lactato, o piruvato.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que dicha celulosa es celulosa fibrosa, pulpa de madera, hilachas, borras de algodón o papel.
6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los cationes de dicho líquido iónico se seleccionan entre el grupo que consiste en



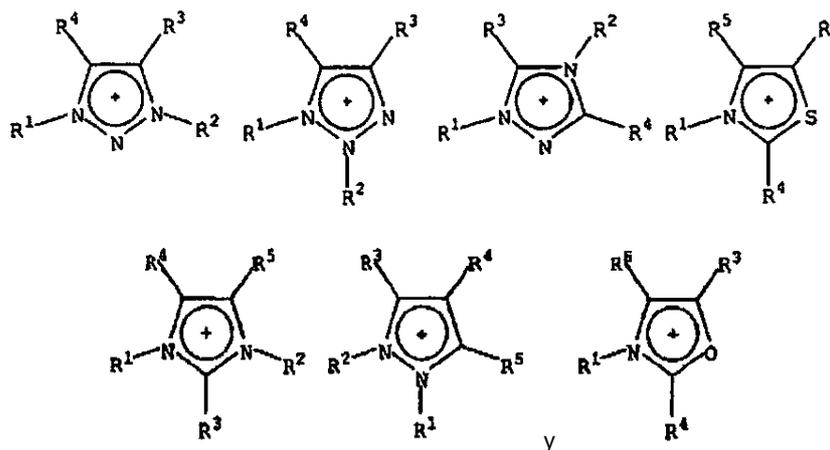


5 en las que R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo alcoxilquilo C_1-C_6 , y $R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8$ y R^9 (R^3-R^9), cuando están presentes, son independientemente un hidruro, un alquilo C_1-C_6 , un grupo alcoxilquilo C_1-C_6 o un grupo alcoxi C_1-C_6 , y los aniones del líquido iónico son halógeno, seudoalógeno o carboxilato C_1-C_6 .

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho catión contiene un único anillo de cinco miembros que está libre de condensación con otras estructuras anulares.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que R^3-R^9 son hidruro.

10 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichos cationes tienen una estructura que corresponde a una fórmula seleccionada entre el grupo que consiste en



15 en las que R^1 y R^2 son independientemente un grupo alquilo C_1-C_6 o un grupo alcoxilquilo C_1-C_4 , y R^3, R^4, R^5 (R^3-R^5) son independientemente un hidruro, un grupo alquilo C_1-C_6 , un grupo alcoxilquilo C_1-C_6 o un grupo alcoxi C_1-C_6 .

10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que R^3-R^5 son hidruro.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho catión es un ión a 1,3-di-alquilo C_1-C_6 -imidazolio.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que uno de dichos grupos 1,3-di-alquilo C_1-C_6 es metilo.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicho anión es un ión cloruro.

20 14. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho líquido iónico se funde a una temperatura de -44°C a 120°C .

15. Una solución que comprende celulosa en un disolvente de líquido iónico fundido que tiene menos del 5 por ciento en peso de una base que contiene nitrógeno, en la que dicho líquido iónico 1_9 está compuesto por cationes y aniones, y dicho líquido iónico se funde a una temperatura de -44°C a 120°C .

25 16. La solución de acuerdo con la reivindicación 15, en la que dicha celulosa está presente en una cantidad del 5 al 35 por ciento en peso de la solución.

17. La solución de acuerdo con la reivindicación 15, en la que dichos cationes de dicho líquido iónico corresponden en estructura a cationes de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12.

18. La solución de acuerdo con la reivindicación 15, en la que los aniones de dicho líquido iónico son cloruro, bromuro, yoduro, perclorato, cianuro, tiocianato, cianato, fulminato, azida o carboxilato C₁-C₆.
19. La solución de acuerdo con la reivindicación 18, en la que los aniones son formiato, acetato, propionato, butirato, hexanoato, maleato, fumarato, oxalato, lactato o piruvato.
- 5 20. La solución de acuerdo con la reivindicación 18, en la que dichos aniones son iones cloruro.
21. La solución de acuerdo con la reivindicación 15, en la que dicho disolvente de líquido iónico se funde a una temperatura de -10°C a 100°C.
22. La solución de acuerdo con la reivindicación 15, en la que dicha celulosa está presente en una cantidad del 10 al 25 por ciento en peso.
- 10 23. Un método para regenerar celulosa que comprende mezclar una solución de celulosa que se puede obtener por el método de la reivindicación 1, con un no disolvente líquido para dicha celulosa que es miscible con dicho líquido iónico, causando dicha mezcla que la celulosa y el líquido iónico formen fases sólidas y líquidas, respectivamente.
24. El método de acuerdo con la reivindicación 23, en el que dichos cationes de dicho líquido iónico corresponden en estructura a cationes de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12.
- 15 25. El método de acuerdo con la reivindicación 23, en el que los aniones de dicho líquido iónico son cloruro, bromuro, yoduro, perclorato, cianuro, tiocianato, cianato, fulminato, azida o carboxilato C₁-C₆.
26. El método de acuerdo con la reivindicación 25, en el que los aniones son formiato, acetato, propionato, butirato, hexanoato, maleato, fumarato, oxalato, lactato o piruvato.
27. El método de acuerdo con la reivindicación 25, en el que dichos aniones son iones cloruro.
- 20 28. El método de acuerdo con la reivindicación 23, que incluye la etapa adicional de recoger la fase de celulosa formada.
29. El método de acuerdo con la reivindicación 23, en el que dicho líquido iónico se funde a una temperatura de -44°C a 120°C.
30. El método de acuerdo con la reivindicación 23, en el que dicho no disolvente líquido para dicha celulosa que es miscible con dicho líquido iónico también es miscible con agua.
- 25 31. El método de acuerdo con la reivindicación 30, en el que dicho no disolvente líquido para dicha celulosa que es miscible con dicho líquido iónico y también es miscible con agua es agua, un alcohol o cetona.
32. El método de acuerdo con la reivindicación 23, en el que dicha celulosa está inicialmente presente en dicha solución en una cantidad del 10 al 25 por ciento en peso.
- 30

Fig. 1

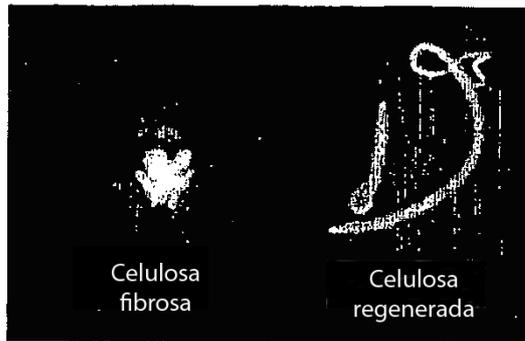


Fig. 2

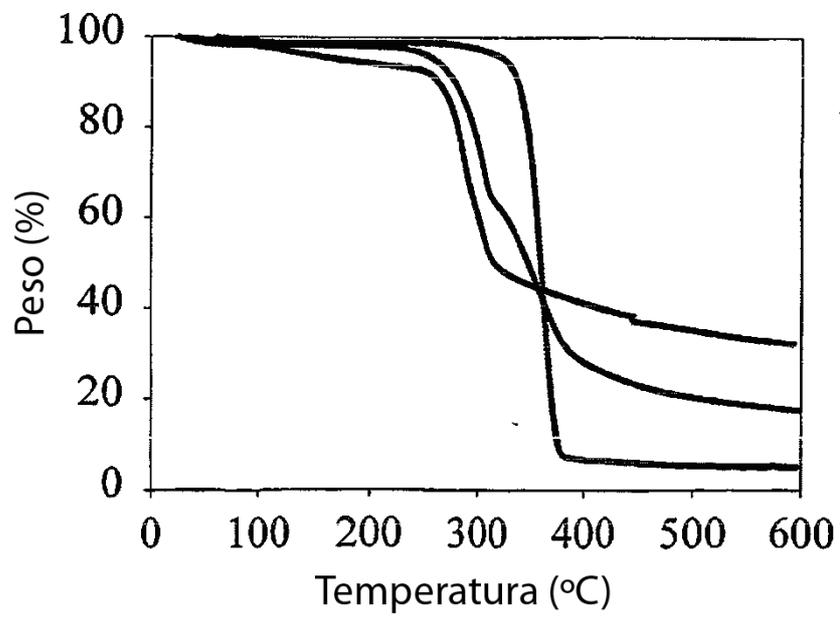


Fig. 3A

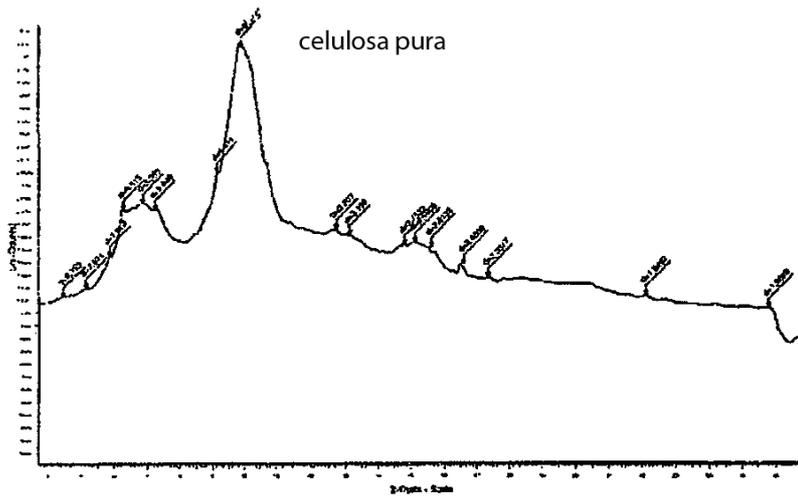


Fig. 3B

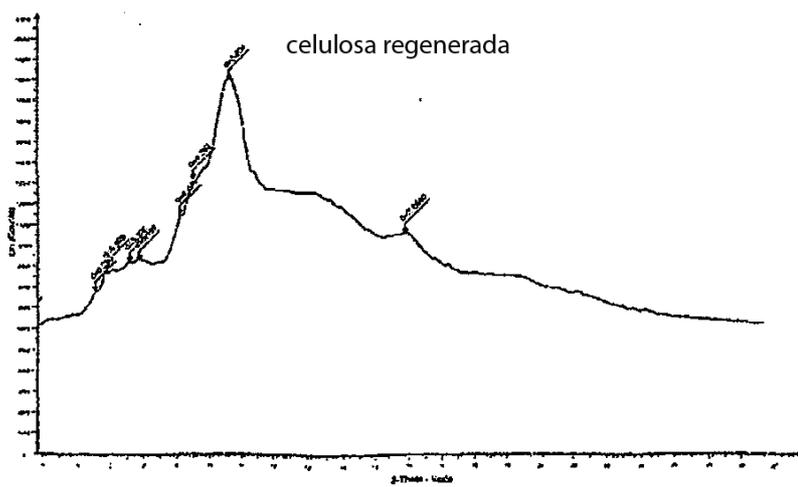


Fig. 4A



Fig. 4B

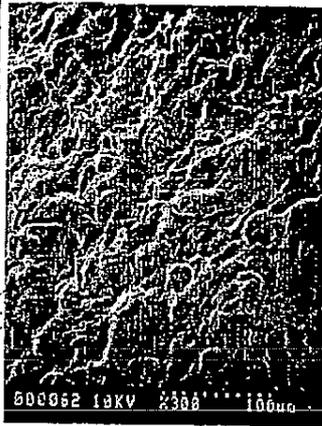


Fig. 4C



Fig. 4D

