

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 892**

51 Int. Cl.:
C08F 6/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05729932 .3**
96 Fecha de presentación: **25.03.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1733282**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2006**

54 Título: **Solución de polimeros y formación de mezclas en líquidos iónicos**

30 Prioridad:
26.03.2004 US 556484 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.03.2012

73 Titular/es:
**THE UNIVERSITY OF ALABAMA
222 ROSE ADMINISTRATION BUILDING POST
OFFICE BOX 870106
TUSCALOOSA, AL 35487-0106, US**

72 Inventor/es:
**HOLBREY, John, D.;
SWATLOSKI, Richard, P.;
CHEN, Ji;
DALY, Dan y
ROGERS, Robin, D.**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 376 892 T3

DESCRIPCIÓN

Solución de polímeros y formación de mezcla en líquidos iónicos

La presente invención está basada en la Solicitud Provisional de EE.UU. de N°. de Serie 60/556.484, expedida el 26 de Marzo de 2004.

5 Antecedentes de la invención

Campo técnico

La presente invención se refiere a procedimientos que utilizan líquidos iónicos para la solución de varios polímeros y/o copolímeros, la formación de resinas y mezclas, y la reconstitución de polímero y/o soluciones de copolímero, junto con la solución y mezcla de "aditivos funcionales" y/o varios polímeros y/o componentes para formar materiales compuestos avanzados.

Antecedentes de la invención

El uso de líquidos iónicos como sustitutivos de los disolventes orgánicos convencionales en química, bioquímica y procedimientos de separación ha quedado demostrado. Greenacher, patente de EE.UU. 1.943.176, sugirió en primer lugar un procedimiento para la preparación de soluciones de celulosa por medio de calentamiento de la celulosa en una sal de cloruro de N-arilpiridinio o N-alkilpiridinio líquida, especialmente en presencia de una base que contiene nitrógeno tal como piridina. No obstante, parece que este descubrimiento ha sido tratado como novedad de poco valor práctico ya que la sal del sistema fundido, en el momento, resultó bastante esotérica. Este trabajo original fue llevado a cabo en el momento en el que los líquidos resultaron básicamente desconocidos y la aplicación y valor de los líquidos iónicos como clase de disolventes no se apreciaba.

Actualmente los líquidos iónicos son una clase bien establecida de líquidos que contienen únicamente especies ionizadas, y que presentan puntos de fusión muy por debajo de 150 °C, o del modo más preferido por debajo de 100 °C. En la mayoría de los casos, los líquidos iónicos (ILs) son sales orgánicas que contienen uno o más cationes que típicamente son iones de amonio, imidazolio o piridinio, aunque se conocen muchos otros tipos. El intervalo de líquidos iónicos en el que son aplicables a la solución de celulosa se describe en la solicitud de patente de EE.UU. N°. 2003/157351, WO03/029329 y por Swatloski et al., J. Am. Chem. Soc. 2002, 124:4974-4975.

Con frecuencia los procedimientos tradicionales de solución de celulosa, incluyendo los procedimientos de cupramonio y xantato, resultan problemáticos o caros, y requieren el uso de disolventes no usuales, típicamente con una elevada intensidad iónica. Estos procedimientos también se usan bajo condiciones relativamente severas (Kirk-Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Cuarta edición, 1993, volumen 5, p 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 (ZnCl/H₂O, Ca(SCN)₂/H₂O), ácidos minerales concentrados (H₂SO₄/H₃PO₄) o hidratos de sales fundidos (LiClO₄·3H₂O, NaSCN/KSCN/LiSCN/H₂O).

Estos procedimientos tradicionales de solución de celulosa rompen el esqueleto polimérico de celulosa dando lugar a productos regenerados que contienen una media de 500 a 600 unidades de glucosa por molécula, en lugar del número nativo más grande de 1500 o más unidades de glucosa por molécula. Además, los procedimientos como los que se usan en la formación de rayón trascurren a través de intermedios de xantato, y tienden a dejar ciertos restos de glucosa derivatizada residuales (grupos sustituyentes unidos a) en forma de celulosa que contiene grupo xantato.

Otros procedimientos tradicionales que pueden proporcionar celulosa solubilizada hacen lo propio formando un sustituyente que se pretende que permanezca unido a la celulosa, se preparan ésteres de celulosa tal como ésteres de acetato y ésteres de butirato, o en los que se añade un carboximetilo, metilo, etilo o 2-hidroxiálquilo (por ejemplo, hidroxietilo o hidroxipropilo) al polímero de celulosa. Normalmente, dicha formación de derivado (sustituyente) también conduce a una rebaja del grado de polimerización de celulosa de manera que el producto resultante contiene menos unidades de celobiosa por molécula que la celulosa a partir de la cual se prepara.

Los procedimientos de procesamiento físico y químico para tratar recursos celulósicos son numerosos. Se pueden usar catalizadores químicos, enzimáticos, microbiológicos y macrobiológicos para acelerar el procedimiento en las condiciones escogidas como termodinámicamente favorables para la formación del producto.

Procedimientos químicos incluyen oxidación, reducción, pirólisis, hidrólisis, isomerización, esterificación, alcoxilación y copolimerización. Los hidrólisis química y enzimática de celulosa se discute en The Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 2ª edición, J. I. Kroschwitz (Ed in Chief), Wiley (Nueva York), 1985. Madera, papel, algodón, rayón, acetato de celulosa y otros materiales textiles son algunos ejemplos de un amplio intervalo de materiales celulósicos.

Con el aumento de la contaminación industrial y la consiguiente normativa de los gobiernos, la necesidad de implementar procedimientos "limpios" para evitar la contaminación y la generación de residuos así como de usar

recursos renovables se está volviendo cada vez más destacada. Se puede mejorar la eficacia de los procedimientos existentes para disolver y derivatizar celulosa por medio de la disponibilidad de disolventes apropiados para la celulosa natural y refinada; un ejemplo es N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO), usado como disolvente para una solución de celulosa no derivatizante para la producción de fibras de lyocell. [http://www.lenzing.com.]

- 5 Se ha informado que es posible disolver celulosa en disolventes descritos como líquidos iónicos que no contienen considerablemente agua, bases que contienen nitrógeno y en otros disolventes (solicitud de patente de EE.UU. 2003/0157351). No obstante, todavía es preciso desarrollar procedimientos para producir mezclas de celulosa y otras mezclas poliméricas con un amplio intervalo de componentes poliméricos posibles y una amplia gama de propiedades.

10 **Sumario de la invención**

Un objeto de la invención es proporcionar un procedimiento para preparar una mezcla polimérica que usa un líquido iónico, que se define en la reivindicación 1.

Otro objeto de la invención es proporcionar una mezcla de polímero que consiste en dos o más polímeros, como se define en la reivindicación 24.

- 15 La mezcla puede contener 3 ó 4 polímeros.

Se han satisfecho estos y otros objetivos de la presente invención, bien de forma individual o en sus combinaciones, por medio del descubrimiento de un procedimiento para preparar una resina polimérica o una mezcla que comprende mezclar uno o más materiales poliméricos con al menos un líquido iónico y separar la resina o la mezcla del líquido iónico; y las resinas y mezclas preparadas a partir del mismo.

20 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una micrografía de barrido electrónico (SEM) de PAN reconstituido a partir de IL y la regeneración en agua (x500).

La Figura 2 es un análisis termogravimétrico (TGA) de PAN puro (I) y polvo de PAN regenerado (II).

- 25 Las Figuras 3A-3F son micrografías de barrido electrónico (SEM) de varias mezclas de celulosa (pulpa de madera, DP = 1056)/poliacrilonitrilo, en las que (A) es celulosa regenerada; (B) es celulosa/PAN; 20/80 (proporción en peso); (C) es celulosa/PAN40/60; (D) es celulosa/PAN 60/40; (E) es celulosa/PAN, 80/20; y (F) es PAN de regeneración (x500 y x5000).

- 30 Las Figuras 4A-4E son micrografías de barrido electrónico (SEM) de varias mezclas de celulosa/poli-2-hidroximetilmetacrilato (PHE-MA) en las que (A) es celulosa/PHEMA 20/80; (B) es celulosa/PHEMA 40/60; (C) es celulosa/PHEMA 60/40 (1); (D) es celulosa/PHEMA 60/40 (2); y (E) es celulosa/PHEMA 80/20 (x500 y x5000).

Las Figuras 5A-5D son micrografías de barrido electrónico (SEM) de mezclas de celulosa/PVA en diferentes proporciones, en las que (A) es celulosa/PVA 20/80; (B) es celulosa/PVA 40/60; (C) es celulosa/PVA 60/40; y (D) es celulosa/PVA (x500 y x5000). El equipamiento y el procedimiento son similares a los de la Figura 1.

- 35 Las Figuras 6A-6D son micrografías de barridos electrónico (SEM) de mezclas de celulosa/base de emeraldina de polianilina (PANI) en diferentes proporciones, en la que (A) es celulosa/PANI 20/80; (B) es celulosa/PHEMA 40/60; (C) es celulosa/PANI 60/40; y (D) es celulosa/PANI 80/20 (x500 y x5000).

- 40 Las Figuras 7A-7B son micrografías de barrido electrónico (SEM) de mezclas de celulosa/polietilenglicol-2000 (PEG) en diferentes proporciones, en las que (A) es celulosa/PEG 40/60; y (B) es celulosa/PEG 60/40. La estructura de tipo capa es indicativa de una mezcla inmiscible (x300 y x2000).

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

El término resina según se usa en el presente documento, incluye uno o más polímeros, uno o más copolímeros y sus combinaciones.

- 45 El término mezcla según se usa en el presente documento, incluye dos o más polímeros, dos o más copolímeros y sus combinaciones, inmiscibles o miscibles a nivel molecular o a nivel de dominio. El término polímero incluye un polímero preparado a partir de una unidad monomérica.

El término copolímero incluye un polímero preparado a partir de dos o más unidades monoméricas.

La expresión materiales poliméricos incluye uno o más polímeros, copolímeros y sus mezclas.

- 50 La presente invención proporciona un procedimiento que utiliza líquidos iónicos para la solución de varios polímeros, la formación de resinas poliméricas y mezclas y la reconstitución de dichas soluciones poliméricas. Las únicas propiedades de solvatación de los líquidos iónicos permiten la solución de una amplia gama de polímeros, que a su vez, permite la creación de nuevos materiales con propiedades ajustables. Los líquidos iónicos proporcionan una oportunidad única para las soluciones poliméricas múltiples, que permiten la formación de mezclas que comprenden sistemas binarios, ternarios y multi-componente. Las resinas reconstituidas a partir de que no son disolventes

encuentran aplicación en materiales de ingeniería, productos sometidos a extrusión, fibras, perlas y membranas.

Los procedimientos de la presente invención utilizan polímeros que contienen varias unidades monoméricas repetidas. Estas unidades de monómero pueden contener grupos polares, no iónicos y cargados, incluyendo $-\text{NH}_2$, NHR , $-\text{NR}_2$, $-\text{N}^+\text{R}_3\text{X}^-$, $-\text{O}-$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COO}-$, $-\text{SH}$, $-\text{SO}_3^-\text{M}^+$, $-\text{PO}_3^{2-}\text{M}^{2+}$, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ y $-\text{NHC}(\text{NH})\text{NH}_2$. Estos grupos pueden estar presentes en número suficiente a lo largo de, o colgando de, el esqueleto polimérico, en polímeros, tales como poliacrilamida, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), poli(N-vinilpirrolidona) y poli(acetato de hidroxietilo). Estos grupos también influyen sobre la solubilidad del polímero respectivo. El polímero puede presentar una estructura compleja debido a la unión de hidrógeno intramolecular, las interacciones iónicas, interacciones intermoleculares y formación de complejos de cadena-cadena. Estas interacciones controlan las propiedades de la solución y el comportamiento. Propiedades del disolvente tales como polaridad, carga, unión de hidrógeno, interacciones entre el polímero y el disolvente también resultan importantes en la solución eficaz y en la mezcla.

La presente invención proporciona un nuevo procedimiento de solución y reconstitución de resinas poliméricas únicas y mezclas debido a mejores propiedades de solvatación de los líquidos iónicos. Por ejemplo, tres polisacáridos abundantes, celulosa, almidón y quitina, no se disuelven en la mayoría de los disolventes de manera directa, debido a sus estructuras molecular y super-molecular únicas. Un modo para favorecer que los polímeros se disuelvan es modificarlos químicamente, por ejemplo, por medio de la adición de uno o más de grupos hidroxietilo, hidroxipropilo, metilo, carboximetilo, sulfato o fosfato a la estructura polimérica. Estas modificaciones alteran las interacciones de los polímeros anteriormente mencionados, aumentando de este modo su solubilidad en disolventes orgánicos comunes y en muchos casos en agua. En lugar de modificar químicamente el polímero, la presente invención proporciona un procedimiento para procesar el polímero virgen usando líquidos iónicos como disolvente, reduciendo de esta forma el uso y las etapas de procesamiento, y haciendo al procedimiento total más sostenibles desde el punto de vista ambiental y económico.

Los líquidos iónicos con una clase de disolventes formados por especies ionizadas en contraste con los disolventes orgánicos y acuosos tradicionales que son no iónicos moleculares. Los líquidos iónicos se implementan como disolventes potencialmente limpios para sustituir a los compuestos orgánicos volátiles comunes. Típicamente, los líquidos iónicos están formados por un catión que normalmente se crea por medio de alquilación de un compuesto, incluyendo imidazoles, pirazoles, tiazoles, isotiazoles, azatiazoles, oxotiazoles, oxazinas, oxazolinas, oxazaboroles, ditióloles, triazoles, selenozoles, oxafosfoles, pirroles, boroles, furanos, tiofenos, fosfoles, pentazoles, indoles, indolinas, oxazoles, isoxazoles, isotriazoles, tetrazoles, benzofuranos, dibenzofuranos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, tiadiazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, piridazinas, piperazinas, piperidinas, morfolonas, piranos, anilinas, ftalazinas, quinazolininas y quinoxalininas y sus combinaciones.

La parte aniónica del líquido iónico puede estar formada por un resto inorgánico u orgánico y típicamente comprende halógenos, BX_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , BR_4^- , carboranos sustituidos o no sustituidos, metalocarboranos sustituidos o no sustituidos, fosfatos, fosfitos, polioxometalatos, carboxilatos sustituidos o no sustituidos, triflatos y aniones no coordinantes; y en las que R incluye hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, acilo, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno y sus combinaciones. Alterando la combinación de cationes y aniones, es posible ajustar de manera fina el líquido iónico con las propiedades de disolvente deseadas que se requieren para una solución/mezcla específica.

Los líquidos iónicos ("ILs") presentan un comportamiento de disolvente más complejo en comparación con los disolventes orgánicos y acuosos tradicionales, ya que ILs son sales y no un disolvente no iónico y no molecular. Los tipos de interacciones entre ILs y muchos solutos incluyen dispersión, $\pi-\pi$, $n-\pi$, enlace de hidrógeno, dipolar e iónica/carga-carga. La ecuación de solvatación de Abraham es un procedimiento importante usado para caracterizar la propiedad del disolvente ILs con el fin de comprender el comportamiento de la solución polimérica en los ILs. La Tabla 1 siguiente muestra algunos parámetros típicos de interacción C_4 min ILs. Se comparan los ILs que presentan dipolaridad intensa, capacidad aceptora (A) de unión de hidrógeno y capacidad donadora (B) de unión de hidrógeno con otros disolventes que son capaces de disolver celulosa (véase la tabla siguiente). $\text{C}_{4\text{minCl}}$, uno de los disolventes más únicos, muestra el mayor valor de A ($a = 4,860$) y una capacidad intensa para interaccionar con las moléculas de soluto por medio de interacción de no enlace o de electrones- π ($r = 0,408$). El catión $\text{C}_{4\text{min}}$, en combinación con el anión Cl^- , exhibe una capacidad importante para interaccionar con los sistemas- π de las moléculas de soluto (Anderson J.L. et al.). Los valores más bajos de energía libre de Gibbs de hidratación de Cl^- ($\Delta G_{\text{hid}} = -347 \text{ kJ/mol}$) muestran un HBA elevado de 4,860, en comparación con el de 1,660 de $[\text{BF}_4^-]$ ($\Delta G_{\text{hid}} = -200 \text{ kJ/mol}$).

Tabla 1					
Líquido iónico	R	S	A	B	1
C ₄ minCl	0,408	1,826	4,860	-0,121	0,392
C ₄ minBF ₄	-0,141	1,365	1,660	-0,283	0,473
C ₄ minPF ₆	0	1,540	1,369	0	0,439
Dimetilacetamida	,36	1,33	0	0,78	0,787
Dimetilformamida	,37	1,31	0	0,74	0,6468
Dimetilsulfóxido	,52	1,74	0	0,88	0,776
• R es el exceso de refracción molecular • 1 es el volumen molecular • A es el parámetro de acidez de enlace de hidrógeno • B es el parámetro de basicidad de enlace de hidrógeno S es el parámetro de polaridad/polarizabilidad					

Se pueden usar los materiales avanzados preparados usando los procedimientos y las resinas y mezclas de la invención en una gama de tecnologías. Los ejemplos incluyen nano-dispositivos de auto-conformación, materiales textiles inteligentes y materias primas para la administración de fármacos, sensores avanzados y separaciones.

Las resinas y las mezclas de la presente invención resultan útiles como objetos plásticos moldeados o sometidos a extrusión, fibras, perlas o películas. Además, se pueden añadir varios aditivos para mejorar las propiedades. Se puede usar celulosa regenerada para encapsular una o más sustancias tal y como se presenta en el documento de EE.UU. 2004/0038031.

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar resinas poliméricas y mezclas usando uno o más líquidos iónicos. La presente invención también proporciona una etapa de separación en al que el líquido(s) iónico(s) es retirado de la resina polimérica o de la mezcla. Se puede retirar el líquido iónico por medio del uso de una sustancia líquida que se disuelve el líquido iónico, pero no la resina o la mezcla (es decir, una sustancia líquida apropiada que actúa como disolvente del líquido iónico y que no actúa como disolvente de la resina o de la mezcla, referida en lo sucesivo como "sustancia que no es disolvente"). Sustancias apropiadas que no son disolvente incluyen sistemas líquidos polares, tales como agua, alcoholes y otros líquidos hidrónicos. En una realización preferida, se retira el líquido iónico por medio de la adición de agua.

En una realización de la invención, el líquido iónico puede ser un complejo de sal de líquido que existe en fase líquida entre -70 y 300 °C.

En otra realización preferida de la invención, se prepara la resina polimérica o la mezcla a partir de dos o más polímeros o copolímeros. En una realización preferida, se proporciona una mezcla de al menos dos materiales poliméricos en una proporción para dar lugar a una resina o una mezcla con las propiedades deseadas, incluyendo las propiedades químicas, térmicas y mecánicas. Propiedades específicas incluyen viscosidad, punto de fusión, índice de fusión, propiedades superficiales, resistencia a la oxidación y solubilidades. En otra realización, se proporciona una mezcla de al menos dos materiales poliméricos en una proporción para dar lugar a una mezcla polimérica con tamaños de dominio pronosticados.

La presente invención también proporciona la mezcla de más que un polímero y/o copolímero con uno o más líquidos iónicos. La mezcla se puede conseguir por medio de cualquier procedimiento convencional en la técnica, incluyendo varios mecanismos de agitación magnética, mecanismos de agitación, agitación por ultrasonidos o vorticial. En una realización preferida, se calienta la mezcla hasta aproximadamente 100 °C. Se puede suministrar la adición de calor por medio de cualquier técnica convencional o no convencional, incluyendo, por no limitándose a, una fuente de microondas. Se han comprobado que la radiación de microondas no solo proporciona calor, sino que también posibilita que los materiales poliméricos se disuelvan en el disolvente iónico. Se especula que esa mejora capacidad para disolverse puede ser debida a la absorción y al aumento de movimientos moleculares del soluto y del disolvente.

Los líquidos iónicos permiten disolver la celulosa sin necesidad de derivatización, a elevada concentración. Dicha solución se puede calentar hasta 100 °C, o hasta 80 °C, en un baño de ultrasonidos. Esta calentamiento se puede conseguir de manera eficaz usando radiación de microondas proporcionada por un horno microondas de origen

doméstico. En una realización de la invención, se calienta una mezcla de líquido iónico hidrófilo y celulosa a una temperatura de 100 a 150 °C, usando radiación de microondas.

Polímeros y copolímeros

5 Polímeros y copolímeros apropiados para su uso en el procedimiento de la presente invención incluyen polímeros y copolímeros formados por medio de polimerización por etapas, iónica, de apertura de anillo y catalizada.

10 Polímeros y copolímeros apropiados pueden proceder de fuentes naturales y sintéticas, y se citan en la reivindicación 1. En particular, los polímeros preferidos incluyen, pero no se limitan a, celulosa, hemicelulosa, almidón, quitina, poli-2-hidroximetilmetacrilato, poli-2-hidroxietilmetacrilato, poliésteres, poliimidoamidas, polibenzoimida, aramidas, poliimidas, poli(alcohol vinílico), polianilina, polietilenglicol, poliacrilonitrilo, poliestireno, poli(óxido de etileno) con grupos amina terminales, polietilenimina lineal y polietilenimina ramificada.

Monómeros incluyen α -olefinas, 2-hidroxialquilmetacrilato, anilina, acrilonitrilo, etileno, isobutileno, estireno, cloruro de vinilo, acetato de vinilo, alcohol vinílico, metacrilato de metilo, etilenglicol, celobiosa, cloruro de vinilideno, tetrafluoroetileno, formaldehído, acetaldehído, vinilpirrolidona, butadieno e isopreno.

Líquidos iónicos

15 Los líquidos iónicos comprenden uno o más cationes y uno o más aniones. En una realización preferida de la invención, se escoge una mezcla de cationes y aniones y se optimiza para la disolver una mezcla polimérica particular.

20 En una realización, preferentemente el catión procede de un compuesto orgánico, que incluye los siguientes heterocíclicos: imidazoles, pirazoles, tiazoles, isotiazoles, azatiazoles, oxotiazoles, oxazinas, oxazolinas, oxazaboroles, ditióloles, triazoles, selenozoles, oxafofoles, pirroles, boroles, furanos, tiofenos, fosfoles, pentazoles, indoles, indolinas, oxazoles, isoxazoles, isotriazoles, tetrazoles, benzofuranos, dibenzofuranos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, tiadiazoles, piridinas, pirimidinas, pirazinas, piridazinas, piperazinas, piperidinas, morfolonas, piranos, anilinas, ftalazinas, quinazolininas y quinoxalinas, quinolininas, pirrolidinas, isoquinolininas y sus combinaciones.

25 Preferentemente, la parte aniónica del líquido iónico comprende al menos uno de los siguientes grupos: halógenos, BX_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , BR_4^- , carboranos sustituidos o no sustituidos, metalocarboranos sustituidos o no sustituidos, fosfatos, fosfitos, polioxometalatos, carboxilatos sustituidos o no sustituidos, triflatos y aniones no coordinantes; y en las que R es al menos un miembro que se escoge entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilo sustituido, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, heteroalquilo, heterocicloalquilo, heterocicloalquilo sustituido, arilo, arilo sustituido, heteroarilo, heteroarilo sustituido, alcoxi, ariloxi, acilo, sililo, borilo, fosfino, amino, tio, seleno y sus combinaciones.

30 En una realización preferida, los cationes que contienen un anillo sencillo de cinco miembros libre de fusión a otras estructuras de anillo, tal como el catión imidazolio resultan particularmente preferidos, y el anión del líquido iónico es preferentemente un halógeno oseudohalógeno. Por ejemplo, un ión de imidazolio-sustituido con 1,3-di-(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o alcoxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$) es un catión particularmente preferido. Preferentemente, el anión correspondiente puede ser halógeno oseudohalógeno. Además, también se prefiere un catión de 1-(alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$)-3-(metil)-imidazolio [C_nmin , en la que $n = 1\text{-}6$], y un halógeno es el anión preferido.

35 El líquido iónico contemplado es líquido a una temperatura de 200 °C o menos y preferentemente a una temperatura de 150 °C o menos, y a una temperatura por encima de -100 °C. Por ejemplo, las sales de N-alquilisoquinolinio y N-alquilquinolinio presentan puntos de fusión de menos que 200 °C. El punto de fusión de cloruro de N-metilisoquinolinio es de 183 °C, y el punto de fusión de yoduro de N-etilquinolinio es de 158 °C. Más preferentemente, el líquido iónico contemplado es un líquido (fundido) a una temperatura de 120 °C o menos y a una temperatura por encima de menos 44 °C (-44 °C). Del modo más preferido, el líquido iónico contemplado es líquido (fundido) a una temperatura de -10 a 100 °C.

40 Otros ejemplos de líquidos iónicos incluyen [C_2min]Cl, [C_3min]Cl, [C_4min]Cl, [C_6min]Cl, [C_8min]Cl, [C_2min]I, [C_4min]I, [C_4min][PF_6], [C_2min][PF_6], [C_3min][PF_6], [C_3min][PF_6], [C_6min][PF_6], [C_4min][BF_4], [C_2min][BF_4], [C_2min][$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$] y [C_2min][$\text{C}_2\text{F}_3\text{O}_2$].

45 Se han preparado líquidos iónicos ilustrativos de 1-alquil-3-metil-imidazolio, [$\text{C}_n\text{-min}$]X [$n = 4$ y 6, $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , SCN^- , (PF_6) $^-$, (BF_4) $^-$] y [C_8min]Cl. Se ha examinado la capacidad de celulosa (celulosa fibrosa, de Aldrich Chemical Co.) para disolverse en esos líquidos iónicos ilustrativos en condiciones ambientales con calentamiento hasta 100 °C, con ultrasonidos y con calentamiento por microondas. La capacidad para disolverse mejora por medio del uso de calentamiento por microondas. Se pueden preparar soluciones de celulosa de manera muy rápida, lo que resulta eficaz y proporciona ventajas económicas asociadas.

50 El líquido iónico contemplado y la solución preparada a partir de dicho líquido se encuentran considerablemente libres de agua o de una base que contenga nitrógeno. Como tal, dicho líquido o solución contiene aproximadamente uno por ciento o menos de agua o de base que contiene nitrógeno. De este modo, cuando se prepara la solución, se

hace por medio de homogeneización del líquido iónico y celulosa en ausencia de agua o de base que contenga nitrógeno para formar la mezcla.

Se puede emplear un intervalo de cationes diferentes de los evaluados a partir de los grupos comunes usados para preparar líquidos iónicos; parece que las sales de imidazolio son las más eficaces, siendo el catión de imidazolio de menor tamaño el que exhibe la capacidad para disolverse más sencilla. Las sales de alquil-piridinio de base orgánica son menos eficaces. Se conocen las sales cuaternarias de amonio y de fosonio pequeñas que contienen sustituyentes de alquilo de cadena corta, pero presentan puntos de fusión más elevados y con frecuencia no son líquidas con un intervalo aceptable para ser definidas como líquidos iónicos.

El uso de líquido iónico de cloruro de imidazolio como disolvente para celulosa proporciona una mejora importante con respecto a la solubilidad de la celulosa anteriormente presentada en la sal orgánica/cloruro de N-bencilpiridinio de base/piridina, como se divulga en la patente de EE.UU. 1.943.176, y en la que la solubilidad máxima fue de 5 por ciento. De hecho, no es necesario que las bases adicionales que contienen nitrógeno usadas en esa patente obtengan una buena solubilidad de celulosa en los líquidos iónicos.

Otros líquidos iónicos incluyen los líquidos iónicos descritos en la solicitud de EE.UU. 2003/0157351 y en la solicitud de EE.UU. 2004/0038031.

Aditivos

Se puede incorporar cualquier aditivo convencional usado en las formulaciones poliméricas en las resinas y en las mezclas de la presente invención. Si se incorporan estos aditivos durante la etapa para disolver la resina o la mezcla, es importante que dichos aditivos no interfieran con las interacciones soluto-disolvente y disolvente-disolvente. Ejemplos de aditivos convencionales incluyen plastificantes, cargas, colorantes, agentes de detección UV y anti-oxidantes. Otros aditivos incluyen, pero no se limitan a, los aditivos divulgados en la solicitud de EE.UU. 2004/0038031.

El procedimiento de la invención se ilustra más haciendo uso de los siguientes ejemplos, pero no existe intención alguna de que la invención se encuentre restringida a los mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1 Solución de poliacrilonitrilo en [C₄min]Cl y reconstitución

Típicamente, se procesa poliacrilonitrilo (PAN) en disolventes polares apróticos tales como dimetilformamida, dimetilsulfóxido (DMSO) y γ -butirolactona, así como también en forma de unas pocas sales fundidas tales como M+SCN⁻ (M: Li, Na, K). Debido al hecho de que PAN y celulosa se disuelven fácilmente en los disolventes anteriormente mencionados, se estudiaron bien y se caracterizaron las mezclas de celulosa/PAN.

Hasta 10 % en peso de PAN se ha disuelto satisfactoriamente en el líquido iónico [C₄min]Cl a temperatura ambiente. Las soluciones de PAN/IL se pueden reconstituir de forma similar a la reconstitución de celulosa en IL. Usando agua como disolvente de coagulación, se pueden generar flóculos, fibras y películas y formas moldeadas, dependiendo del procedimiento de regeneración. Por ejemplo, el vertido de soluciones de IL/PAN en el agua de agitación de forma rápida da lugar a un flóculo en forma de polvo, al tiempo que la extrusión de soluciones a través de una jeringa en el interior del agua permite la formación de fibras/bastoncillos. Finalmente, se pueden producir películas usando bastoncillos de revestimiento para formar una capa uniforme de IL/PAN sobre la placa de vidrio. Una vez que se han producido las películas, se retira IL usando agua.

Tras el lavado de las películas con cantidades copiosas de agua, se dejó secar en un horno a 104 °C. A medida que se evapora el agua, las películas comienzan a contraerse para formar películas porosas y duras con tamaños de poro que varían de 10-20 μ m de diámetro, como se muestra en la Figura 1. La Figura 2 muestra curvas de TGA para PAN puro y PAN reconstituido a partir de [C₄min]Cl. Para el PAN puro el comienzo de la descomposición es a aproximadamente 290 °C, mientras que el PAN regenerado exhibe una temperatura de comienzo de la descomposición más baja, pero un rendimiento de carbón animal más elevado hasta 800 °C. El TGA de PAN regenerado indicó que una pequeña cantidad de [C₄min]Cl podría quedar atrapada o encapsulada dentro de la matriz de PAN durante el procedimiento de regeneración.

Ejemplo 2 Mezcla de celulosa/poliacrilonitrilo (PAN) en [C₄min]Cl

Se prepararon soluciones de celulosa 5 % (DP = 1056) y PAN 2 % (Pm = 86.000) cada una [C₄min]Cl. Se logró disolver con mezcla a 104 oC durante un período de 48 h. Posteriormente, se mezclaron las dos soluciones a 104 oC en proporciones variables; dando lugar a un intervalo de composición relativa de los dos polímeros de 20/80 a 80/20, en forma de proporción de porcentaje en peso de celulosa con respecto a PAN. A continuación, se dejaron enfriar las dos soluciones mezcladas, y posteriormente se coagularon en forma de membranas usando agua. Posteriormente, se colocaron las películas en un baño de agua y se dejaron impregnar durante 24 h, con el fin de permitir que difundiera la cantidad máxima de IL desde el material compuesto mezclado. Finalmente, se lavaron varias veces los materiales compuestos con agua. Se secaron las membranas de celulosa/PAN flexibles y blandas

resultantes en un horno durante 24 h. A continuación, se analizaron las películas resultantes usando SEM y DSC. La Figura 3 muestra una serie de dibujos de SEM para mezclas de celulosa/PAN. Al examinar las fotografías, parece que la superficie es homogénea, lo que indica una mezcla miscible en todas las proporciones de la Figura 3B a la Figura 3E. Todos los materiales mezclados presentan texturas diferentes que las de la celulosa pura (A) o el PAN puro (F).

Ejemplo 3 Mezcla de celulosa/PHEMA en [C₄min]Cl

Se prepararon las mezclas de celulosa y PHEMA como se ha mostrado anteriormente, y mostraron características similares a las de las mezclas de celulosa/PAN. Parece que las mezclas de celulosa/PAN formadas usando [C₄min]Cl forman mezclas miscibles a partir de SEM de la Figura 4.

Ejemplo 4 Mezcla de celulosa/poli(alcohol vinílico) (PVA) en [C₄min]Cl

Se prepararon mezclas de celulosa/PVA como en los ejemplos anteriores, y constituyen otro ejemplo de mezclas miscibles. Las membranas de celulosa/PVA son incoloras y presentan buena flexibilidad. La Figura 5 indica que las mezclas de celulosa/PVA resultaron bastante suaves y homogéneas.

Ejemplo 5 Celulosa con mezcla de base de polianilina. (ejemplo miscible).

La base de polianilina (PANI) es un polímero de color azul. Las composiciones de celulosa y PANI son ejemplos de mezclas inmiscibles. La preparación de estos materiales fue la misma que las de las mezclas miscibles. El análisis de SEM que se muestra en la Figura 6 indica que ha tenido lugar la separación de fases típica, especialmente para los porcentajes de celulosa bajos. A diferencia de los ejemplos miscibles anteriores que parecen ser homogéneos, las mezclas de celulosa/PANI no fueron miscibles. PANI es un polímero no conductor, peor la base de emeraldina de polianilina es un polímero conductor; por tanto, debería ser útil en las membranas específicas a un pH específico.

Ejemplo 6 Mezcla de celulosa/polietilenglicol-2000 (PEG) (mezcla inmiscible)

PEG-2000 se disolvió bien en [C₄min]Cl a una temperatura por encima del punto de fusión de PEG (60 °C). A temperaturas por debajo de 60 °C se produce la precipitación a partir de la solución. La Figura 7 muestra la separación de fases aparente entre la celulosa y PEG tras la mezcla y la reconstitución.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una mezcla polimérica, que comprende:

- (a) mezclar al menos dos materiales poliméricos diferentes con al menos un líquido iónico que es un complejo de sal de líquido que existe en fase líquida entre -70 y 300 °C, en el que el líquido iónico comprende uno o más cationes y uno o más aniones, y en el que se selecciona más de uno de los materiales poliméricos entre el grupo que consiste en celulosa, hemicelulosa, almidón, poli-2-hidroximetilmetacrilato, poli-2-hidroxietilmetacrilato, poliésteres, poliimidoamidas, polibenzimidazoles, aramidas, poliimidas, poli(alcohol vinílico), polianilina, polietilenglicol, poliacrilonitrilo, poli(óxido de etileno) con grupos amina terminales, polietilenimina lineal, polietilenimina ramificada, poliolefinas y quitina; y
- (b) añadir un no disolvente a la composición de la etapa (a), en la que el no es disolvente disuelve el líquido iónico pero no los materiales poliméricos,

proporcionando de este modo la mezcla polimérica y una fase de líquido que comprende el líquido iónico.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla se calienta hasta aproximadamente 100 °C.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que la mezcla se calienta por medio de microondas.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende separar la mezcla de la fase de líquido que comprende el líquido iónico.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el número de materiales poliméricos es dos.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el número de materiales poliméricos es tres.

7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el número de materiales poliméricos es cuatro.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que al menos uno de los materiales poliméricos comprende además un plastificante, una carga, un colorante, un agente de detección UV o un anti-oxidante.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el líquido iónico se encuentra sustancialmente libre de agua o de una base que contiene nitrógeno.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el líquido iónico presenta un punto de fusión menor de aproximadamente 200 °C.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catión comprende un pirazol, tiazol, isotiazol, azatiazol, oxotiazol, oxazina, oxazolina, oxazaborol, ditiol, triazol, selenozol, oxafosfol, pirrol, borol, furano, tiofeno, fosfol, pentazol, indol, indolina, oxazol, isoxazol, isotriazol, tetrazol, benzofurano, dibenzofurano, benzotiofeno, dibenzotiofeno, tiadiazol, piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, piperazina, piperidina, morfolina, pirano, anilina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina, pirrolidina o sus combinaciones.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catión es un catión de imidazolio.

13. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catión es un catión de quinolinio o isoquinolinio.

14. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catión es 1,3-di(alquilo C₁-C₆ o alcoialquilo C₁-C₆)-imidazolio.

15. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catión es 1-(alquilo C₁-C₆)-3-metil-imidazolio.

16. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el anión comprende un halógeno, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, fosfato, fosfito, carboxilato o triflato.

17. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el anión es un halógeno.

18. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el líquido iónico comprende un catión de 1-alkil-3-metil-imidazolio y el anión comprende Cl⁻, Br⁻, SNC⁻, PF₆⁻ o BF₄⁻.

19. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el no disolvente comprende un líquido polar.

20. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el no disolvente comprende un alcohol.

21. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el no disolvente comprende agua.

22. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el anión comprende un carboxilato.

23. Una mezcla que comprende más que un material polimérico que se selecciona entre el grupo que consiste en

- celulosa, hemicelulosa, almidón, poli-2-hidroximetilmetacrilato, poli-2-hidroxietilmetacrilato, poliésteres, poliimidoamidas, polibenzimidazoles, aramidas, poliimidas, poli(alcohol vinílico), polianilina, polietilenglicol, poliacrilonitrilo, poli(óxido de etileno) con grupos amina terminales, polietilenimina lineal y polietilenimina ramificada, poliolefinas y quitina, y el menos un líquido iónico, en el que el líquido iónico comprende uno o más cationes y uno o más aniones.
24. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el número de materiales poliméricos es de tres.
25. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el número de materiales poliméricos es de cuatro.
26. La mezcla de la reivindicación 23, en la que al menos uno de los materiales poliméricos además comprende un plastificante, una carga, un colorante, un agente de detección UV o un anti-oxidante.
27. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el líquido iónico se encuentra considerablemente libre de agua o de una base que contiene nitrógeno.
28. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el líquido iónico presenta un punto de fusión menos de aproximadamente 200 °C.
29. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el catión comprende un pirazol, tiazol, isotiazol, azatiazol, oxotiazol, oxazina, oxazolona, oxazaborol, ditiol, triazol, selenozol, oxafosfol, pirrol, borol, furano, tiofeno, fosfol, pentazol, indol, indolina, oxazol, isoxazol, isotriazol, tetrazol, benzofurano, dibenzotiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, tiadiazol, piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, piperazina, piperidina, morfona, pirano, anilina, ftalazina, quinazolina, quinoxalina, pirrolidina o sus combinaciones.
30. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el catión es un catión imidazolio.
31. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el catión es un catión de quinolinio o isoquinolinio.
32. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el catión es 1,3-di(alquilo C₁-C₆ o alcoialquilo C₁-C₆)-imidazolio.
33. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el catión es 1-(alquilo C₁-C₆)-3-metil-imidazolio.
34. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el anión comprende un halógeno, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, fosfato, fosfito, carboxilato o triflato.
35. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el anión es un halógeno.
36. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el líquido iónico comprende un catión de 1-alkil-3-metil-imidazolio y el anión comprende Cl⁻, Br⁻, SNC⁻, PF₆⁻ o BF₄⁻.
37. La mezcla de la reivindicación 23, en la que el anión comprende un carboxilato.
38. La mezcla de la reivindicación 23, que además comprende un no disolvente, en el que el no disolvente puede disolver el líquido iónico pero no los materiales poliméricos.
39. La mezcla de la reivindicación 38, en la que el no disolvente comprende un líquido polar.
40. La mezcla de la reivindicación 38, en la que el no disolvente comprende un alcohol.
41. La mezcla de la reivindicación 38, en la que el no disolvente comprende agua.
42. El procedimiento de la reivindicación 1 para preparar una mezcla polimérica, que comprende
- (a) mezclar al menos dos materiales poliméricos diferentes con al menos un líquido iónico, en el que el líquido iónico comprende uno o más cationes y uno o más aniones, y en el uno de los materiales poliméricos es quitina y el otro se escoge entre el grupo que consiste en poliacrilonitrilo, poli-2-hidroxietilmetacrilato, poli-2-hidroximetilmetacrilato, poli(alcohol vinílico), polianilina, poliolefina, polietilenglicol, almidón, polietilenimina lineal, polietilenimina ramificada y poli(óxido de etileno) con grupos amina terminales; y
- (b) añadir una sustancia que no es disolvente a la composición de la etapa (a), en la que el no disolvente disuelve el líquido iónico pero no los materiales poliméricos,
- proporcionando de este modo la mezcla polimérica y una fase de líquido que comprende el líquido iónico.
43. La mezcla de la reivindicación 23, que comprende al menos dos materiales poliméricos diferentes en la que los materiales poliméricos comprenden quitina y el otro material polimérico se selecciona entre el grupo que consiste en poliacrilonitrilo, poli-2-hidroxietilmetacrilato, poli-2-hidroximetilmetacrilato, poli(alcohol vinílico), polianilina, poliolefina, polietilenglicol, almidón, polietilenimina lineal, polietilenimina ramificada y polietilenglicol con grupos amina terminal y al menos un líquido iónico, en el que el líquido iónico comprende uno o más cationes y uno o más aniones.

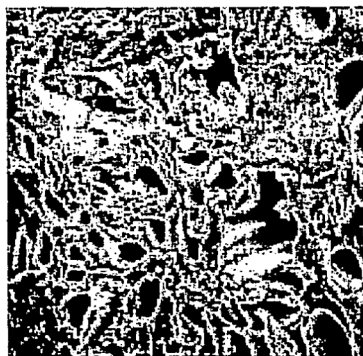


FIGURA 1. Micrografía de barrido electrónico (SEM) de PAN reconstituido a partir de IL, y regeneración en agua (x500).

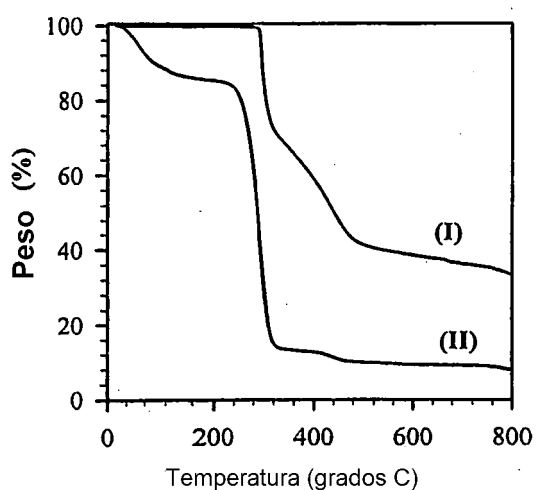


FIGURA 2. Análisis termogravimétrico (TGA) de PAN puro (I) y polvo de PAN regenerado (II).

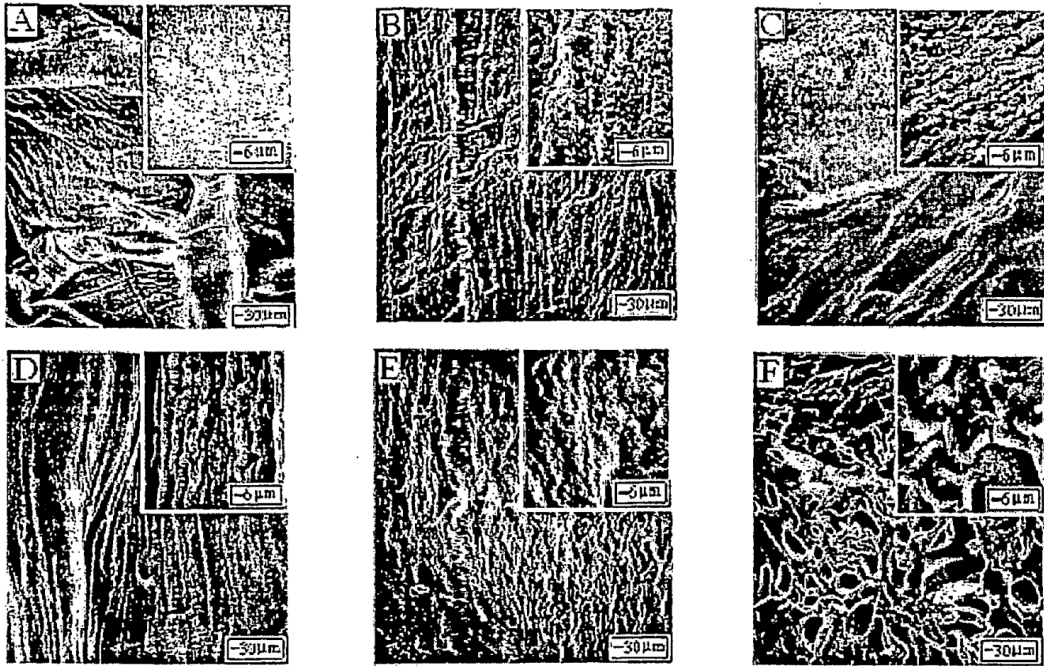


FIGURA 3 .Micrografías de barrido electrónico (SEM) de mezcla de celulosa (pulpa de madera, DP = 1056) / poliacrilonitrilo (PAN). (A) celulosa regenerada; (B) celulosa/PAN; 20/80 (proporción en peso); (C) celulosa/PAN 40/60; (D) celulosa/PAN 60/40; (E) celulosa/PAN, 80/20; (F) PAN de regeneración (x500 y x5000)

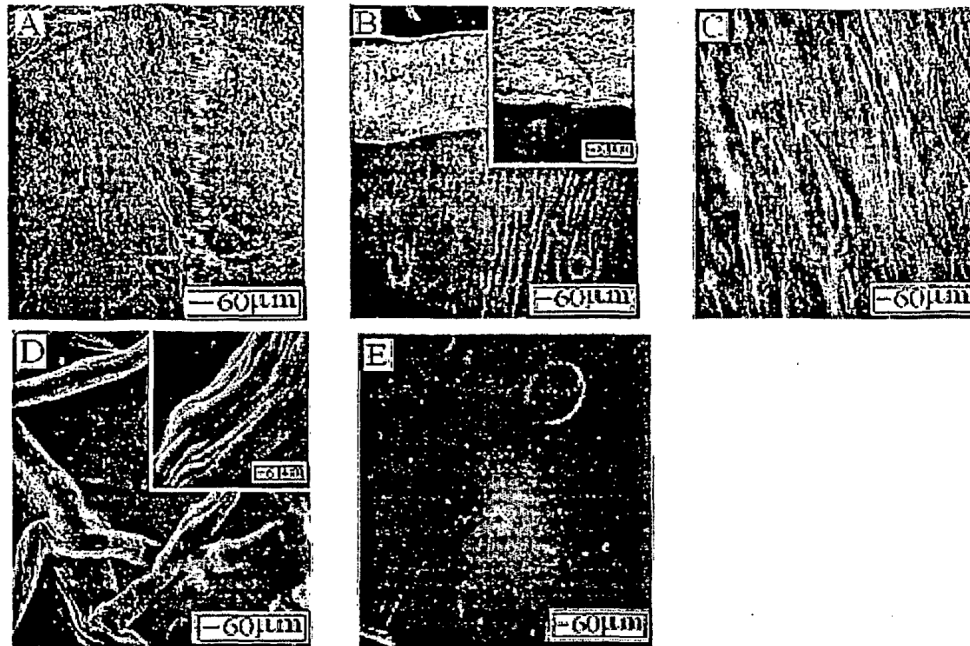


FIGURA 4. Micrografías de barrido electrónico (SEM) de celulosa/poli-2-hidroximetilmetacrilato (PHEMA). (A) celulosa/PHEMA 20/80; (B) celulosa/PHEMA 40/60; (C) celulosa/PAN 60/40 (1); (D) celulosa/PAN, 60/40(2); (E) celulosa/PHEMA 80/20 (x500 y x5000)

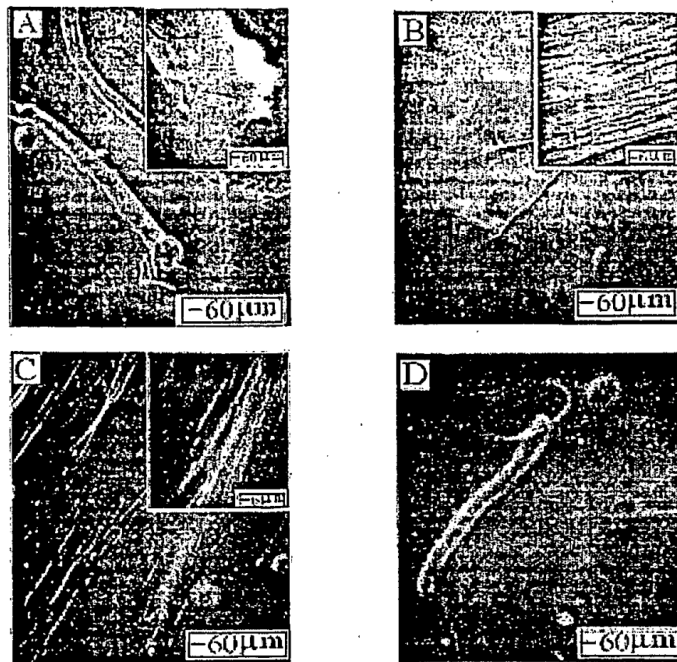


FIGURA 5. Micrografías de barrido electrónico (SEM) de mezcla de celulosa / PVA a una proporción diferente A: celulosa/PVA 20/80; B celulosa/PVA; 40/60; C: celulosa/PVA 60/40; D: celulosa/PVA 80/20 (x500 y x5000). El equipamiento y el procedimiento son similares a los de la Figura 1.

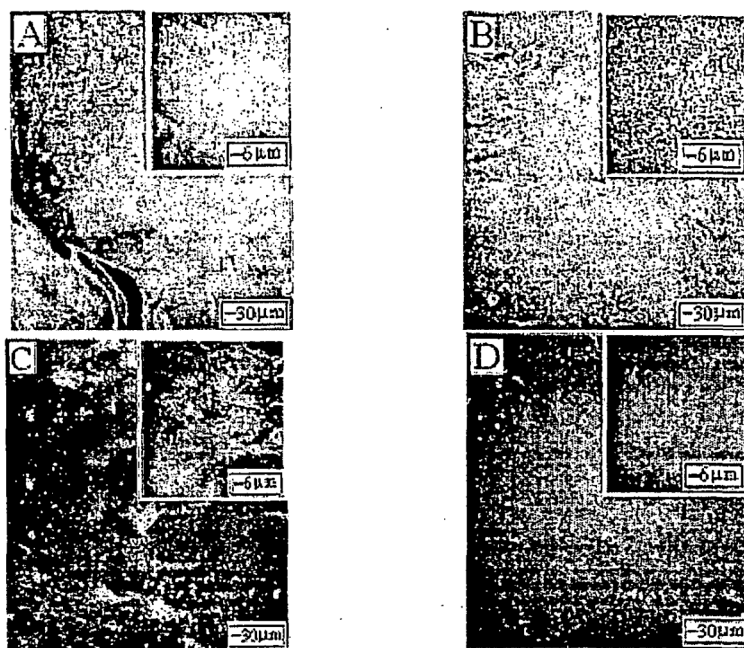


FIGURA 6. Micrografías de barrido electrónico (SEM) de celulosa/base de emeraldina polianilina (PANI): (A) celulosa/PANI 20/80; (B) celulosa/PHEMA 40/60; (C) celulosa/PANI 60/40; (D) celulosa/PANI 80/20 (x500 y x5000).

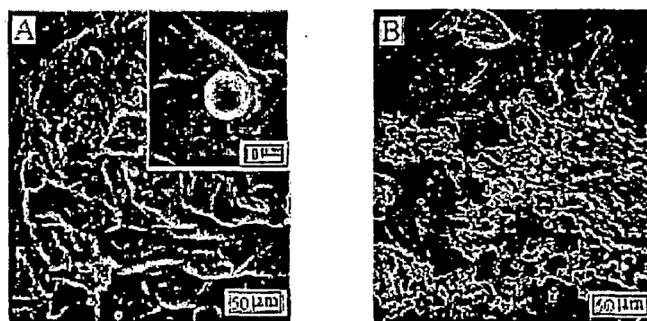


FIGURA 7. Micrografías de barrido electrónico (SEM) de celulosa/polietilenglicol-2000 (PEG): (A) celulosa/PEG 40/60; (B) celulosa/PEG 60/40. La estructura de tipo capa es indicativa de una mezcla inmiscible (x300 y x2000).