(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 402 442**

(51) Int. CI.:

D01F 2/00 (2006.01)
D01F 2/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.03.2009 E 09725538 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2012 EP 2268857**

(54) Título: **Cuerpos celulósicos conformados**

(30) Prioridad:

27.03.2008 EP 08102964

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.05.2013

(73) Titular/es:

CORDENKA GMBH & CO. KG (100.0%)
Glanzstoffstrasse (Industrie Center Obernburg)
63784 Obernburg, DE

(72) Inventor/es:

ZIMMERER, BRITTA NICOLA;
UIHLEIN, KURT;
MEISTER, FRANK y
KOSAN, BIRGIT

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

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

Cuerpos celulósicos conformados

La presente invención se refiere a cuerpos celulósicos conformados con una fuerza de tracción máxima de cómo mínimo 30 cN/tex, obtenidos por conformación seca-húmeda de soluciones poliméricas que contienen predominantemente celulosa en un disolvente.

La presente invención se refiere en particular a los llamados hilos técnicos de multifilamentos de celulosa, que en este caso se trata de cuerpos conformados de celulosa de alta resistencia con una proporción inferior al 50% de otros polímeros y/o aditivos.

La conformación seca- húmeda tiene lugar preferentemente por precipitación.

Esta clase de cuerpos conformados son conocidos a partir de una serie de publicaciones.

Así, por ejemplo, en las reivindicaciones del documento DE-A-4 444 140 se dan a conocer filamentos celulósicos tejidos en un disolvente a partir de una solución de celulosa en un N-oxido de amina terciaria y eventualmente agua, con una resistencia de 50 a 80 cN/tex y un alargamiento de rotura de 6 a 25%. Sin embargo, a partir de los ejemplos acompañantes se desprende, que una fuerza de tracción máxima o resistencia al desgarre de 65,3 cN/tex va acompañada de un alargamiento de 6,3% y que, en el caso de una resistencia al desgarre de 53,2 cN/tex, resulta un alargamiento del 13%. A causa de su deficiente capacidad de ejecución, los márgenes demandados en la patente concedida EP-B-0797694 se limitaron también así a un intervalo de 52,7 hasta 66 cN/tex para la resistencia y 6 a 13% para el alargamiento.

El documento WO 2006/000197 da a conocer un procedimiento para la obtención de cuerpos conformados de celulosa con líquidos iónicos como disolvente, en el cual se disuelve la celulosa, se transforma la solución en fibras, respectivamente en láminas/membranas, se regenera la celulosa por precipitación en soluciones acuosas, se separa por lavado el disolvente y se secan los cuerpos conformados. Conforme al documento WO 2006/000197 se obtienen de esta forma fibras con resistencias al desgarre y módulos muy elevados en estado acondicionado y húmedo. Según la tabla de la página 17 de esta publicación previa se alcanzan resistencias al desgarre de hasta 67,7cN/tex en estado acondicionado para a la vez alargamientos de desgarre del 9,0%.

Los conceptos resistencia al desgarre, fuerza de desgarre, resistencia a la rotura y máxima fuerza de tracción se utilizan como sinónimos en esta solicitud de patente y designan la fuerza, referida a la finura, que se debe emplear para el rasgado, respectivamente para la rotura del cuerpo de celulosa conformado.

El alargamiento medido al rasgar, respectivamente romper el cuerpo conformado se refiere a su longitud original y en forma de incremento porcentual de longitud se denomina alargamiento de rasgado, alargamiento con la fuerza de tracción máxima o también alargamiento de rotura.

Si bien en el estado actual de la técnica ya se han publicado valores muy elevados de resistencias al desgarre y también para el alargamiento de rotura, aún se está lejos de alcanzar los límites teóricamente posibles de estas propiedades. Los cuerpos conformados descritos con valores muy elevados para le resistencia al desgarre presentan en general valores del alargamiento bajos. En particular, para aplicaciones técnicas es muy deseable tener a disposición cuerpos conformados, que para resistencias muy elevadas también posean todavía suficientes reservas de alargamiento.

La presente invención resuelve este cometido, poniendo a disposición cuerpos celulósicos conformados, tejidos en un disolvente, con una fuerza de tracción máxima de al menos 30 cN/tex, a partir de una solución que contiene predominantemente celulosa en un disolvente, caracterizándose estos cuerpos celulósicos conformados porque presentan una capacidad de trabajo, calculable a partir del producto matemático de la fuerza de tracción máxima y el alargamiento de la fuerza de tracción máxima, según (1)

$$AV\ [J/g] = 0{,}1 * \sigma * \varepsilon \qquad (1)$$

AV: Capacidad de trabajo en J/g

σ: Fuerza de tracción máxima en estado acondicionado [cN/tex]

ε: Alargamiento a la máxima fuerza de tracción en estado acondicionado [%],

de al menos 80 J/g, preferentemente de al menos 82 J/g, de modo aún más preferido de al menos 85 J/g y de modo muy preferido de al menos 90J/g. El límite superior de la capacidad de trabajo no es suprior a 120 J/g. Los cuerpos conformados conforme a la invención poseen por tanto, a la vez, una resistencia al rasgado muy elevada y un alto alargamiento de rasgado, una combinación que no ha sido dada a conocer así en el estado actual de la técnica.

Aunque, por ejemplo, en el documento EP-B-0797694 y muy particularmente en el documento DE-A-4 444 140, en las reivindicaciones se dan intervalos para la resistencia y el alargamiento que por puro cálculo conducen a valores

más elevados de la capacidad de trabajo que en la presente invención, sin embargo -a la vista de los ejemplos del estado actual de la técnica- se aprecia claramente, que allí se trata de valores límite, que ciertamente se alcanzan en casos aislados, pero no a la vez. El experto tampoco esperara razonablemente que se puedan fabricar productos, en los cuales se alcancen a la vez valores límites con tendencia contraria. Por ello está claro, que ciertamente se pueden alcanzar cada uno de los parámetros en cada caso hasta en sus valores límite, pero no precisamente en combinación con todos los demás valores límite. El experto sabe más bien, que los productos se pueden obtener con cada uno de los parámetros de las propiedades dentro de todo el ámbito establecido, siempre que a su vez los restantes parámetros reivindicados de las propiedades se satisfagan dentro de una tolerancia razonable.

En el ejemplo 3 del documento WO 2007/128268 se dan a conocer fibras de una mezcla (60:40) de una celulosa de hilaza de algodón con poliacrilnitrilo, las cuales presentan una capacidad de trabajo de aproximadamente 87 J/g. Sin embargo, las fibras descritas en el documento WO 2007/128268 tienen a la vez una resistencia muy baja de tan solo 25,4 cN/tex y, por lo tanto, no son adecuadas para su aplicación como hilos multifilamentos.

Por último, del documento WO 97/33020 se puede inferir, que la longitud del tramo sobre el cual los filamentos son conducidos al dispositivo de extracción, tiene una influencia sobre la capacidad de trabajo de la fibra, por cuanto que la capacidad de trabajo disminuye fuertemente cuando el tramo es mayor de 12 m. El documento WO 97/33020 muestra para un tramo de 12 m entre boquilla y rodillo una capacidad de trabajo de 41 J/g, en el caso de 25 m de 38 J/g y, en el caso de 48 m, de 45,5 J/g. Por consiguiente, para una extrapolación a un tramo de 0 se obtendría una capacidad de trabajo de aproximadamente 50 a 60 J/g, tal como se muestra también en la tabla 1 del documento WO 97/33030.

Del documento WO 02/18682 publicado algunos años más tarde, el experto en la materia puede inferir, que entre la capacidad de trabajo de las fibras (producto de la resistencia al desgarre y el alargamiento de desgarre en J/g) y la velocidad de alargamiento sí existe una interdependencia, pero ésta resulta pequeña. El documento WO 02/18682 – pese a una correspondiente referencia a ello – no contiene ninguna gráfica. Si se consulta la correspondiente solicitud de patente prioritaria, se puede apreciar que, incluso para una (extrapolada) velocidad de alargamiento de menos de 5 seg^{-1} para la resistencia constante dada de aproximadamente 41 cN/tex, no se alcanzaría una capacidad de trabajo de más de 80 J/g. El documento WO 02/18682 recomienda hilar a una velocidad de alargamiento en un intervalo entre 15 y 40 seg^{-1} y, con ello, el documento WO 02/18682 preconiza una capacidad de trabajo de aproximadamente 58 a 65 J/g.

Por consiguiente, una combinación de los dos documentos del estado actual de la técnica tampoco conduciría al experto en la materia a la invención descrita en esta solicitud de patente.

Por tanto, hay que retener, que la combinación de propiedades demandada en la presente invención no está descrita en el estado actual de la técnica ni guarda relación con él. Por el contrario: las fibras de celulosa se cuentan entre las fibras técnicas más antiguas y a pesar de decenas de años de intensa investigación, desarrollo y producción no se pudieron conseguir fibras algunas con una capacidad de trabajo >80 J/g. Particularmente tampoco guardan relación con ello los cuerpos conformados con los parámetros demandados, puesto que por una parte, es en sí sorprendente, que propiedades que discurren con tendencias claramente contrarias, como resistencia y alargamiento, se alcancen a la vez en una cuantía tan marcada. Por otra parte, para la producción de los cuerpos de celulosa conformados conforme a la invención, hay que mantener preferentemente determinadas condiciones, como ya se describirá con mayor detalle más adelante. Naturalmente, esto tiene aún más validez para intervalos de la capacidad de trabajo por encima de 85 J/g.

La mayor fuerza de tracción de los cuerpos conformados demandados se encuentra particularmente en un intervalo de 40 a 90 cN/tex, preferentemente entre 45 y 85 cN/tex y aún más preferentemente entre 50 y 80 cN/tex, lo más preferentemente entre 55 y 75 cN/tex.

Como disolventes están indicados los conocidos disolventes directos del material celulósico como, por ejemplo, el N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO). Así mismo, es preferible, que en el caso del disolvente a partir del cual se producen los cuerpos de material celulósico conformados, se trate de un líquido iónico o de una mezcla de líquidos iónicos.

Como líquidos iónicos están indicados preferentemente aquellos que poseen cationes a base de imidazolio y aniones de halogenuros o acetato, en particular halogenuros o acetatos de 1,3-dialquilimidazolio y, de modo particularmente preferido, el cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio y el acetato de 1-etil-3-metilimidazolio y/o mezcla de ellos.

Los cuerpos conformados de material celulósico se componen de manera preferente de un material celulósico que posee un contenido de α-celulosa mayor del 90%, preferentemente mayor del 96% y de modo especialmente preferido mayor del 98%.

Además, en el caso de la celulosa es ventajoso que se trate de un material celulósico que tenga un grado de polimerización medio (DP), determinado por medio del método Couxam, de >600, preferentemente >650.

La producción de los cuerpos celulósicos conformados se consigue preferentemente por tratamiento enzimático y/o hidrolítico previo de los materiales celulósicos empleados. Estos tratamientos previos sirven para ampliar de forma controlada la distribución de las masas molares, disminuyendo las masas molares.

Puesto que normalmente la disminución de la masa molar conduce a resistencias menores, es aún más sorprendente que por estos tratamientos previos se puedan conseguir condiciones de hilado muy estables, para a la vez buenas resistencias elevadas y alargamientos muy elevados.

Junto al tratamiento enzimático e hidrolítico previo también se puede ajustar la disparidad de las soluciones de hilado por una controlada mezcladura de los materiales celulósicos y por la adición de segundos polímeros.

Favorable para la consecución de las propiedades deseadas de las fibras es la combinación entre el empleo de un material celulósico con alta masa molar y elevado contenido de alfa-celulosa, así como una concentración relativamente elevada de la solución, la cual debería tener un contenido de materia sólida superior al 10%. Además, después del hilado se debería tener cuidado de que los filamentos no sufran daños por el proceso de lavado y el proceso de secado.

Esto es especialmente preferido, cuando en el caso de cuerpos celulósicos conformados se trata de filamentos o fibras.

Estas fibras o filamentos presentan preferentemente un Couxan-DP por encima de 550, aún más preferentemente por encima de 600.

La producción de los cuerpos conformados conforme a la invención se consigue preferentemente, cuando la velocidad angular (respectivamente la tasa de cizalladura proporcional a ella) en el punto de cruce ("cross-over"), se encuentra en un intervalo de 0,5 hasta aproximadamente 2 rad/seg. Si se emplea como disolvente NMMO, entonces esta velocidad angular se sitúa preferentemente entre aproximadamente 1 y 2 rad/seg y en el caso de líquidos iónicos, preferentemente entre aproximadamente 0,5 y 1.

La velocidad angular en el punto de cruce está en correspondencia con la amplitud de la distribución de masas molares y con la masa molar media de los polímeros que participan en la red de anclaje. El mismo "cross-over" es el punto de cruce entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida de la curva patrón (véase para ello: Schrempf, C.; Schild, G.; Rüf, H., "Zellstoff-NMMO-Lösungen und deren Fliesseigenschaften", Das Papier 12 (1995) 748 – 757).

Es un logro de la invención, que se haya encontrado una "ventana" (óptimo) en la masa molar y en la distribución de masas molares – expresado por la velocidad angular, respectivamente por la tasa de cizalladura proporcional a ella - que por vez primera pone a disposición los cuerpos celulósicos conformados conforme a la invención con su alta capacidad de trabajo. Esto no se desprende directamente de ello, puesto que dicha tasa de cizalladura es una función de varios parámetros como, entre otros, de la concentración de la celulosa en el disolvente, del propio disolvente y del estado de disolución de la celulosa en el disolvente.

Si en el caso de los cuerpos celulósicos conformados se trata de filamentos, estos presentan entonces preferentemente un DP determinado por método Cuoxam de >550.

La invención también va dirigida, por tanto, a la utilización de esta clase de filamentos celulósicos para la producción de hilos técnicos y para la producción de cuerdas para neumáticos, así como de cuerdas y tejidos textiles de refuerzo. Además de esto, los filamentos celulósicos conforme a la invención son preferentemente adecuados para reforzar elastómeros, materiales sintéticos (por ejemplo termoplásticos, biopolímeros y polímeros biodegradables) y pastas duroplásticas moldeables (resinas).

También es un mérito de la invención haber descubierto, que son muy limitadas las posibilidades mecánicas para mejorar la capacidad de trabajo una vez que los hilos, respectivamente los filamentos, han dejado el espacio de aire y, en particular, no pueden proporcionar ningún cuerpo celulósico conformado con las propiedades conforme a la invención.

A continuación se describirá la invención con mayor detalle con la ayuda de algunos ejemplos. Se sobreentiende que estos ejemplos sirven exclusivamente como aclaración y de ningún modo se deben contemplar como una limitación.

Para la determinación de los resultados experimentales se usaron los siguientes procedimientos de medición, respectivamente de determinación:

La determinación de las propiedades textiles (resistencia, alargamiento, finura) de fibras y filamentos se llevó a cabo en clima de ensayo según DIN 50014-20/65 a 20ºC y 65% de humedad relativa del aire.

La toma de muestras se realizó según DIN 53 803-T2. Los ensayos de tracción de las fibras se llevaron a cabo según DIN EN ISO 5079 bajo las siguientes condiciones:

La longitud de sujeción era 20 mm y la velocidad de tracción era de 20 mm/min para un peso de sujeción previo de 0,6±0,06 cN/tex. Las mediciones se llevaron a cabo respectivamente en 50 fibras.

La caracterización reológica de las soluciones celulósicas de hilado tuvo lugar utilizando un reómetro HAAKE MARS con disposición de medida cono/placa (sensor C35/4º, respectivamente C20/4º).

La medición de las viscosidades a cizalladura cero tuvo lugar por medio del ensayo de rotación (fluencia) utilizando una tensión de cizalla constante de 90Pa a una temperatura de ensayo de 85ºC.

Para la determinación del punto de cruce entre el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida de la curva patrón (valores punto de cruce) y de los módulos de la meseta se llevaron a cabo mediciones de oscilación a 3 temperaturas respectivamente, y por medio de transformación WLF se calcularon las curvas patrón a una temperatura de referencia. Las mediciones tuvieron lugar a distintas temperaturas en función del disolvente empleado. La caracterización de soluciones de celulosa en NMMO tuvo lugar a 60 / 85 y 110ºC y el cálculo de las curvas patrón tuvo lugar para una temperatura de referencia de 85ºC. Soluciones poliméricas en líquidos iónicos fueron examinadas a 95 / 115 y 135ºC siendo la temperatura de referencia para el cálculo de la curva patrón 95ºC.

La determinación del grado de polimerización medio (DP) de la celulosa tuvo lugar por medio del método Cuaxam. En este caso se determinaron las viscosidades límite [η] (unidad ml/g) con la ayuda de un viscosímetro de capilar, y el Coaxam-DP se determinó según la siguiente ecuación:

$$\text{Cuoxam-DP} = 2 \cdot [\eta]_{\text{Cuoxam}}$$

El contenido de α-celulosa es la porción de material celulósico resistente a la lejía de sodio al 17,5% en determinada forma de tratamiento.

La determinación del contenido de α-celulosa se llevó a cabo por tratamiento del material celulósico con solución acuosa de NaOH al 17,5% a 20ºC durante 1h y, a continuación, lavado, secado y nueva pesada del material celulósico.

La determinación del contenido de materia sólida se efectuó por precipitación, lavado y secado de la celulosa.

La invención se aclarará con la ayuda de los siguientes ejemplos:

Ejemplo comparativo 1 (estado actual de la técnica)

Un material celulósico Lyocel (material celulósico de eucalipto al sulfito, Cuoxam-DP:556, contenido de celulosa α: 93,8%) se batió en agua en una relación de flotas de 1:20 y se prensó hasta un contenido de humedad de 60% en masa. 70 g de esta celulosa húmeda prensada se dispersó en 317 g de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIMCl), el cual contenía 30% en masa de agua y aditivos estabilizantes (0,2% de NaOH, 0,02% de éster propílico de ácido gálico, referidos a la solución polimérica a preparar). Se obtuvieron 390 g de una suspensión homogénea que se introdujo en una amasadora vertical y bajo cizalla, incremento de temperatura de 80 a 125ºC y disminución de presión de 800 a 20 mbar, con separación de agua, se transformó en una solución microscópicamente homogénea. La solución contiene 11,2% en masa de celulosa y 88,8% en masa de BMIMCl, se caracterizó analíticamente y mediante el proceso de hilado seco-húmedo se conformó en fibras con una finura de 1,73 dtex. Los datos de la caracterización analítica de la solución, las condiciones de hilado y los valores de la fibra se pueden extraer de la Tabla.

Ejemplo comparativo 2 (estado actual de la técnica)

33,4 g de un material celulósico de eucalipto (8% en masa de humedad, Cuoxam-DP: 556) se dispersaron en la relación de flotas 1:20 para dar un fibra unitaria y, a continuación, se prensó hasta un contenido de agua de 60% en masa. La celulosa húmeda prensada se introdujo en 380 g de una solución de N-metilmorfolin-N-óxido (NMMO) con un contenido de agua de 50%, la cual contenía como estabilizantes propilgalato (0,03% referido a la solución polimérica a preparar), así como lejía de sodio de forma correspondiente al consumo de base de las sustancias introducidas, y se dispersó. La suspensión preparada se introduce en una amasadora vertical y bajo cizalla, incremento de temperatura de 70 a 95ºC y disminución de presión de 750 a 50 mbar se separó el agua hasta el grado del monohidrato y se preparó una solución de celulosa microscópicamente homogénea con la composición de 12,3% en masa de celulosa, 76,0% en masa de NMMO y 11,7% en masa de agua. El índice de refracción de la solución a 50ºC era 1,4876. La solución preparada se caracterizó analíticamente y mediante el proceso de hilado seco-húmedo se conformó en fibras con una finura de 1,66 dtex. Los datos de la caracterización analítica de la solución, las condiciones de hilado y los valores de la fibra se pueden extraer de la Tabla.

Ejemplo comparativo 3

Análogamente al ejemplo 1 se preparó una solución al 12,0% de un material celulósico (Cuoxam-DP: 798) con estrecha distribución de masa molar y elevado contenido de α-celulosa (98,4% de α-celulosa) en el disolvente BMIMCI. La solución de celulosa preparada sólo pudo conformarse de forma muy insegura mediante el proceso de

hilado seco-húmedo en fibras con una finura de 1,74 dtex, puesto que la solución en virtud de sus propiedades reológicas no poseía suficiente capacidad de deformación. Los datos de la caracterización analítica de la solución, las condiciones de hilado y los valores de la fibra se pueden extraer de la Tabla.

Ejemplos 4 y 5

El material celulósico (Cuoxam-DP: 798, 98,4% de α-celulosa) utilizado en el ejemplo comparativo 3 se batió en agua en la relación de flotas 1:20 y por adición de ácido fórmico diluido se ajustó un valor del pH de 5,0. A 45ºC y en el intervalo de 60 min tuvo lugar un tratamiento enzimático previo del material celulósico con 0,5% de una celulasa con elevada exoactividad (actividad de papel de filtro 90 U/ml), referido a la celulosa. Por el tratamiento enzimático previo tan solo tiene lugar una escasa disminución del Cuoxam-DP del material celulósico a un DP de 745, así como una modificación dirigida de la inhomogeneidad, es decir de la distribución de la masa molar de la celulosa.

La suspensión de material celulósico procedente del tratamiento enzimático, después del incremento del valor del pH a 11, se prensa hasta un contenido en agua del 60%, y respectivamente 78,1 g de esta celulosa húmeda prensada se emplea para la preparación de soluciones de celulosa al 12,5% en BMIMCl. Las soluciones poliméricas eran conformables con muy buena seguridad de hilado mediante la tecnología de hilado seco-húmedo para dar fibras con una finura de 1,78 respectivamente 1,70 dtex. Los datos de la caracterización analítica de la solución, las condiciones de hilado y los valores de la fibra se pueden extraer de la Tabla.

Ejemplos 6 y 7

Para el ajuste dirigido de la inhomogeneidad de las soluciones de hilado se prepararon mezclas de materiales celulósicos con estrecha distribución de masa molar y altos contenidos de α-celulosa. Para el ejemplo 6 se batieron en agua 23,9 g de un material celulósico (Cuoxam-DP: 798, 98,4% de α-celulosa, contenido de humedad: 7%) y 10,1 g de un material celulósico de hilaza de algodón (Cuoxam-DP: 443, 98% de α-celulosa, contenido de humedad: 6%) en la relación de flotas 1:20 y después de intensa agitación se prensó hasta un contenido de agua del 60%.

Para el ejemplo 7 se batieron en agua 23,4 g de un material celulósico de hilaza de algodón (Cuoxam-DP: 741, 98,3% de α-celulosa, contenido de humedad: 5%) y 10,1 g de un material celulósico de hilaza de algodón (Cuoxam-DP: 443, 98% de α-celulosa, contenido de humedad: 6%) en la relación de flotas 1:20 y después de intensa agitación se prensó hasta un contenido de agua del 60%.

Las celulosas húmedas, prensadas, se suspendieron en soluciones BMIMCl (contenido de agua: 30%, adición de estabilizante 0,2% NaOH, 0,02% de éster propílico de ácido gálico, referidos a la solución polimérica a preparar) y mediante una amasadora vertical se transformaron bajo sustracción de agua, por medio de cizalladura, temperatura y vacío en una masa para hilado microscópicamente homogénea. Las soluciones poliméricas eran conformables con muy buena seguridad de hilado mediante la tecnología de hilado-seco-húmedo para dar fibras con una finura de 1,81 respectivamente 1,77 dtex. Los datos de la caracterización analítica de la solución, las condiciones de hilado y los valores de la fibra se pueden extraer de la Tabla.

Ejemplos 8 y 9

En un material celulósico (Cuoxam-DP: 798, 98,4% de α-celulosa), se llevó a cabo un pretratamiento enzimático análogamente a los ejemplos 4 y 5. Después de este pretratamiento se determinó un Cuoxam-DP de la celulosa de 745.

Para el ejemplo 8 se mezclaron intensamente 72,4 g de esta celulosa húmeda, prensada, pretratada (contenido de agua: 60%) con 1,52 g de polietilenglicol 20000 (índice de OH: 4-7) y con BMIMCl se transformó en una masa de hilado homogénea al 12,2% en masa.

Para el ejemplo 9 se mezclaron intensamente 74,2 g de la celulosa prensada, húmeda, pretratada (contenido de agua: 60%) con 2,84 g de Tego Phobe 1401 (emulsión acuosa de un polisiloxano aminofuncional, contenido de polímero: 55%) y con BMIMCl mediante una amasadora vertical se transformó en una masa de hilado homogénea al 12,5% en masa.

Los segundos polímeros contenidos, polietilenglicol respectivamente polisiloxano, provocan en cada caso un enturbamiento muy homogéneo de la masa de hilado y se presentan de forma tan finamente distribuida que microscópicamente no se podían identificar partículas individuales algunas y no tenían lugar perturbaciones algunas de los procesos de hilado. Las masas de hilado poliméricas se caracterizaron analíticamente y mediante proceso de hilado-seco-húmedo se conformaron en fibras con finuras de 1,97 respectivamente 1,73 dtex. Los datos de la caracterización analítica de la solución, las condiciones de hilado y los valores de la fibra se pueden extraer de la Tabla.

Ejemplos 10 y 11

30,9 g de un material celulósico con estrecha distribución de masa molar (Couxam-DP: 798, 98,4% de α-celulosa, contenido de humedad: 7%) y respectivamente 34,5 g de un material celulósico de hilaza de algodón (Couxam-DP:

650, 98,2% de α-celulosa, contenido de humedad: 5%) se dispersaron después del pretratamiento hidrolítico en solución de NMMO al 50% bajo la adición de estabilizantes y se transformaron en soluciones poliméricas al 11,5 respectivamente 13,1% en NMMO-monohidrato, microscópicamente homogéneas. Las soluciones poliméricas obtenidas eran conformables con muy buena seguridad de hilado mediante tecnología de hilado-seco-húmedo para dar fibras con una finura de 1,7 respectivamente 1,79 dtex. Los datos de la caracterización analítica de la solución, las condiciones de hilado y los valores de la fibra se pueden extraer de la Tabla.

Ejemplo 12:

Como disolvente polimérico se empleó una mezcla de 2 líquidos iónicos, BMIMCl y cloruro de 1-hexil-3-metilimidazolio (HMIMCl) en la relación de masas de 90:10.

79,4 g del material celulósico pretratado enzimáticamente, utilizado en el ejemplo 8 (Couxam-DP: 745, contenido de agua: 60%) se suspendieron en 311,8 g de una mezcla acuosa de los líquidos iónicos BMIMCl y HMIMCl (relación de masas BMIMCl : HMIMCl = 90:10, contenido de agua 30%) bajo adición de 0,2% de NaOH y 0,02% de éster propílico de ácido gálico, referidos a la solución polimérica a preparar. Después de trasladar esta suspensión a una amasadora vertical, mediante cizalladura, incremento de temperatura de 103 a 137ºC y disminución de presión de 800 a 15 mbar, con separación de agua, se transformó en una solución microscópicamente homogénea. La solución contenía 12,7% en masa de celulosa, se caracterizó analíticamente y mediante el proceso de hilado seco-húmedo se conformó en fibras con una finura de 2,06 dtex. Los datos de la caracterización analítica de la solución, las condiciones de hilado y los valores de la fibra se pueden extraer de la Tabla.

Ejemplo 13:

Como disolvente polimérico se empleó una mezcla de 2 líquidos iónicos, BMIMCl y acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIMAc) en la relación de masas de 90:10.

24,6 g de un material celulósico con estrecha distribución de masa molar (Couxam-DP: 798, 98,4% de α-celulosa, contenido de humedad: 7%) y 10,4 g de un material celulósico de hilaza de algodón (Couxam-DP: 432,98, 1% de α-celulosa, contenido de humedad: 6%) se mezclaron en agua en la relación de flotas 1:20 y después de una intensiva agitación se prensaron hasta un contenido de agua de 60%. Las celulosas prensadas húmedas se suspendieron en 309 g de una mezcla de los líquidos iónicos BMIMCl y EMIMAc (relación de masas BMIMCL : EMIMAc = 90:10, contenido de agua: 30%) y análogamente al ejemplo 6 se transformaron en una masa de hilado homogénea. La solución polimérica contenía 13,1% en masa de celulosa, se caracterizó analíticamente y mediante el proceso de hilado seco-húmedo se conformó en fibras con una finura de 1,75 dtex. Los datos de la caracterización analítica de la solución, las condiciones de hilado y los valores de la fibra se pueden extraer de la Tabla.

Ejemplo 14:

Análogamente al ejemplo 13 se preparó una solución polimérica a partir de una mezcla de celulosa de los materiales celulósicos utilizados en el ejemplo 13 en la relación de masas de 60:40, sirviendo como disolvente de la celulosa una mezcla de los líquidos iónicos BMIMCl y acetato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIMAc) en la relación de masas 90:10. Se obtuvo una solución polimérica microscópicamente homogénea, la cual contenía 12,6% en masa de celulosa. Ésta se caracterizó analíticamente y mediante el proceso de hilado-seco-húmedo se conformó en fibras con una finura de 1,72 dtex. Los datos de la caracterización analítica de la solución, las condiciones de hilado y los valores de la fibra se pueden extraer de la Tabla.

Tabla

	comparat. 1	**comparat. 2**	**comparat. 3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**
Cuoxam-DP	556	556	798	745	745	798/443	741/443	745	745	798	650	745	798/432	798/432
Caracterización analítica de la solución:														
Disolventes	BMIMCl	NMMO	BMIMCl	BMIMCl	BMIMCl	BMIMCl	BMIMCl	BMIMCl	BMIMCl	NMMO	NMMO	BMIMCl + HMIMCl	BMIMCl + EMIMAc	BMIMCl+ BMIMAc
Contenido de material sólido %	11,2	12,3	12,0	12,5	12,5	12,7	12,7	12,2	12,5	11,5	13,1	12,7	13,1	12,6
Viscosidad a cizalladura cero (85ºC) Pas	14530	8520	106000	65190	59630	09213	38790	71610	89750	21150	17010	82470	91470	63100
Velocidad angular rad/s (cross over	**2,77**	**2,68**	**0,34**	**0,83**	**0,90**	**0,70**	**1,74**	**0,67**	**0,54**	**0,94**	**1,96**	**0,70**	**0,63**	**0,98**
Módulo almacenamiento (cross over) Pa	2696	3079	3177	3961	3976	4166	5625	3852	3313	3686	7500	3888	4090	4359
Módulo de meseta Pa	13165	27430	24200	24780	24200	28050	27530	25253	23840	29580	47780	25190	28530	26637
Condiciones de hilado:														
Diámetro del agujero de la boquilla de hilado µm	90	90	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Número de capilares por boquilla	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Temperatura de la masa de hilado ºC	93	84	106	100	98	103	93	101	109	90	88	101	105	101
Espacio de aire mm	80	40	35	50	40	40	40	40	30	50	25	40	30	40
Velocidad de extracción m/min	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Propiedades de la fibra:														
Finura de la fibra dtex	1,73	1,66	1,74	1,78	1,70	1,81	1,77	1,97	1,73	1,70	1,79	2,06	1,75	1,72
Resistencia de rasgado, condicionado cN/tex	50,3	42,3	61,9	67,4	67,3	66,7	67,4	65,1	61,9	49,2	50,8	63,2	68,4	65,0
Alargamiento a rasgado, condicionado %	11,7	16,1	10,4	12,3	12,8	13,6	12,0	13,4	13,7	20,9	18,4	13,2	13,5	12,5
Capacidad de trabajo J/g	58,9	68,1	64,4	82,9	86,1	90,7	80,9	87,2	84,8	102,8	93,5	83,4	92,3	81,3
Cuoxam-CP de la fibra	509	513	663	597	604	604	557			724	605	601	627	595

REIVINDICACIONES

1. Cuerpos celulósicos conformados, hilados en disolvente, con una fuerza de tracción máxima de al menos 30 cN/tex, producidos mediante conformación seco-húmeda a partir de una solución polimérica que contiene predominantemente celulosa en un disolvente, caracterizados porque los cuerpos celulósicos conformados presentan una capacidad de trabajo, determinada a partir del producto matemático de fuerza de tracción máxima y alargamiento a fuerza de tracción máxima, de al menos 80 J/g a máximo 120 J/g.

2. Cuerpos celulósicos conformados, producidos según la reivindicación 1, caracterizados porque la fuerza de tracción máxima se sitúa en un intervalo de 30 a 90 cN/tex.

3. Cuerpos celulósicos conformados, producidos según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque en el caso del disolvente se trata de un disolvente directo, tal como NMMO.

4. Cuerpos celulósicos conformados, producidos según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque en el caso del disolvente se trata de un líquido iónico o de una mezcla de dos o más líquidos iónicos.

5. Cuerpos celulósicos conformados, producidos según la reivindicación 4, caracterizados porque en el caso del líquido iónico se trata de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio o acetato de 1-etil-3-metilimidazolio y/o mezcla de ellos.

6. Los cuerpos celulósicos conformados según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque en el caso de la celulosa se trata de un material celulósico que presenta un contenido de α-celulosa superior a 90%, preferentemente superior a 96% y, de modo particularmente preferido, superior a 98%.

7. Los cuerpos celulósicos conformados según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque en el caso de la celulosa se trata de un material celulósico que presenta un grado de polimerización medio >600, preferentemente > 650.

8. Los cuerpos celulósicos conformados según una o varias de las reivindicaciones precedentes, caracterizados porque en el caso de los cuerpos celulósicos conformados se trata de filamentos o fibras.

9. Procedimiento para la producción de filamentos o fibras celulósicas según la reivindicación 8, caracterizado porque los filamentos o fibras celulósicas se hilan a partir de una solución de material celulósico, cuya velocidad angular en el punto de cruce (cross over) se sitúa en un intervalo de 0,5 a aproximadamente 2 rad/sec.

10. Utilización de filamentos celulósicos conforme a la reivindicación 9 para la producción de hilos técnicos, cuerdas y tejidos textiles de refuerzo.

11. Utilización de filamentos celulósicos conforme a la reivindicación 9 para la producción de cuerdas para neumáticos.

12. Utilización de filamentos celulósicos conforme a la reivindicación 9 para el refuerzo de elastómeros, materiales sintéticos, especialmente de termoplásticos, biopolímeros y polímeros biodegradables, así como de masas duroplásticas para moldeo, especialmente de resinas.