

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 414 437**

51 Int. Cl.:

C08J 3/09 (2006.01)

C08B 1/00 (2006.01)

D01F 2/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2006 E 06829851 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2013 EP 1966284**

54 Título: **Sistema de solución a base de líquidos iónicos fundidos, su producción así como empleo para la producción de carbohidratos regenerados**

30 Prioridad:

23.12.2005 DE 102005062608

01.08.2006 DE 102006035830

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

19.07.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DT**

72 Inventor/es:

**STEGMANN, VEIT;
MASSONNE, KLEMENS;
MAASE, MATTHIAS;
UERDINGEN, ERIC;
LUTZ, MICHAEL;
HERMANUTZ, FRANK y
GAEHR, FRANK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 414 437 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

Sistema de solución a base de líquidos iónicos fundidos, su producción así como empleo para la producción de carbohidratos regenerados.

5 La invención se refiere a un método para la producción de almidón regenerado, celulosa regenerada y derivados de almidón y celulosa regenerados, empleando un sistema de solución que contiene almidón, celulosa y/o derivados de almidón y celulosa, donde el sistema de solución se basa en un líquido iónico fundido y contiene un solvente o una mezcla de varios solventes próticos.

10 La celulosa es, con una proporción de aproximadamente 700 billones de toneladas en el inventario estimado de biomasa de 1,5 billones de toneladas sobre la tierra, el representante más importante del grupo de los biopolímeros orgánicos. La pulpa obtenida de madera y algodón, la cual contiene una elevada proporción de celulosa es actualmente la materia prima básica más importante para la producción de papel, cartulina, fibras y láminas regeneradas de celulosa.

15 Para el procesamiento de celulosa se desarrollaron en el pasado algunos sistemas de solventes. Todavía hoy es de la máxima importancia industrial el ya conocido desde hace tiempo método de viscosa. En él, la celulosa es transformada primero en derivado de xantogenato y entonces es disuelta en soda cáustica diluida. Mediante regeneración en baños especiales de coagulación se deshace la transformación en derivado y de ese modo se hace disponible la celulosa. Sin embargo, inducido por el método, surgen grandes cantidades de sales y residuos gaseosos que contienen azufre, los cuales tienen que ser tratados con ayuda de tecnologías de rehabilitación.

20 En el curso de la creciente conciencia ambiental de las últimas décadas, se impusieron desarrollos para la solución directa de celulosa con obligatoria producción reducida de residuos y emisiones no deseadas. Aquí, actualmente el método con el solvente monohidrato de N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) ha adquirido el significado técnico más importante. Para esto, es desventajosa la estrecha ventana de solución en el sistema ternario NMMO, agua y celulosa, el empleo de un solvente con efecto oxidante así como la formación de fibrillas, condicionada por el sistema del producto producido.

25 Los líquidos iónicos pueden servir como reemplazo de los solventes orgánicos convencionales. Ellos son sales orgánicas que funden a bajas temperaturas ($< 100^{\circ}\text{C}$), que representan una nueva categoría de solvente con carácter iónico, no molecular. Los líquidos iónicos sin impurezas sustanciales no poseen presión de vapor mensurable. Dependiendo de la elección del catión y el anión puede ajustarse su polaridad y con ello sus propiedades como solvente.

30 La DE 10 2004 027 196 A1 describe un método para la cristalización de polímeros y biopolímeros que se caracterizan porque uno o varios de los solventes empleados es un líquido iónico.

La WO 03/039719 A2 describe un método para la separación de sustancias de soluciones con un líquido iónico, empleando una membrana.

35 La WO 01/74906 A1 describe un método para la producción de cuerpos moldeados a base de celulosa, que se caracteriza porque se disuelve la celulosa en óxidos de amina-piperidonatos terciarios, a continuación se conforma, se coagula y se elimina el solvente.

40 La US-A-1 943 176 enseña el empleo de sales orgánicas de las categorías de sustancias de los cloruros de piridinio sustituidos con N-alquilo o bien N-arilo, en mezcla con bases que contienen nitrógeno (por ejemplo piridina), para la disolución de celulosa no transformada en derivado. Sin embargo esta invención no ha obtenido importancia industrial. La US-A-2 339 012 describe la solución de celulosa con hidróxidos de piridinio sustituidos de modo similar en mezcla con agua o alcoholes. También aquí parece fallar una materialización industrial de una serie de premisas técnicas favorables para la disolución directa de celulosa (por ejemplo altas presiones).

45 Mediante el empleo de una nueva categoría de líquidos iónicos pudieron superarse las desventajas arriba mencionadas. En un nuevo desarrollo, la WO 2003/029329 describe el empleo en particular de líquidos iónicos a base de imidazol. Estos son adecuados como solventes flexibles, de modo particular para la disolución directa de celulosa en ausencia de agua y otras bases orgánicas que contienen nitrógeno. Es una desventaja que debe prescindirse el empleo de agua en la producción de la solución. Se excluye expresamente la mezcla de más de 5 % en peso de agua. Puesto que los líquidos iónicos tienen que ser recuperados casi completamente por consideraciones económicas así como técnicas ambientales y la consolidación de producto ocurre predominantemente en medio acuoso, esto representa una significativa limitación, que impidió hasta ahora una realización industrial. Incluso la separación mediante destilación de contenidos de agua inferiores a 5 % en peso se mostró como industrialmente difícil, extremadamente intensiva energía y con ello como económicamente ineficiente.

De allí que la presente invención basó el objetivo en estudiar en más detalle el sistema de solución denominado al principio o bien el método indicado, de modo que sea posible regenerar de modo económico y amigable con el medio ambiente de manera ventajosa biopolímeros, en particular en forma de almidón, de celulosa así como de derivados de almidón y celulosa.

5 Este objetivo es logrado mediante la invención ilustrada en lo que sigue, la cual consiste entre otros en que el sistema de solución contiene un solvente o una mezcla de varios solventes próticos, donde para el caso en que el solvente prótico sea sólo agua, ésta está presente en el sistema de solución en una cantidad superior a aproximadamente 5 % en peso.

10 Es objetivo de la invención un método para la producción de almidón regenerado, celulosa regenerada y de derivados regenerados de almidón y celulosa, empleando un sistema de solución que contiene almidón, celulosa y/o derivados de almidón y celulosa, donde el sistema de solución se basa en un líquido iónico fundido y contiene un solvente prótico o una mezcla de varios solventes próticos, donde para el caso que el solvente prótico sea sólo agua, ésta está presente en el sistema de solución en una cantidad superior a 5 % en peso y donde el sistema de solución contiene el solvente prótico, con excepción de agua, en una cantidad de por lo menos 0,1 % en peso y el sistema de solución contiene como solvente prótico metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y/o 1-butanol, dado el caso en mezcla con agua, donde el sistema de solución es transformado en un medio de coagulación, en el cual se encuentra un solvente que no disuelve el almidón, celulosa y/o derivados de almidón y celulosa y es miscible con el líquido iónico fundido.

20 En consecuencia es indicación esencial la inclusión de un solvente prótico en un sistema de solución para almidón, celulosa y/o derivados de almidón y celulosa donde dado el caso en el sistema de solución están presentes otros aditivos. Como se describe en la WO 2003/029329, el estado de la técnica se ha vuelto contra la inclusión de solventes próticos, en particular contra la inclusión de agua en una cantidad superior a 5 % en peso. De este modo, en particular debería preferirse limitar la cantidad de agua a menos de 1 % en peso. En el marco de la invención se encontró ahora que para la totalidad del proceso de la regeneración de carbohidratos, en particular de celulosa, es ampliamente ventajosa la inclusión de agua o bien de otros solventes próticos. Cuando en el marco de la enseñanza acorde con invención se incluye agua, entonces esto conduce a que en la regeneración en por ejemplo un medio de coagulación (medio de precipitación) de agua, el valioso líquido iónico ya no tiene que ser liberado completamente del agua o bien del solvente prótico, sino que el sistema de solución recuperado puede contener aún agua en una cantidad superior a 5 % en peso, de modo que puede omitirse una eliminación completa del agua. Esto significa un costo energético reducido y una ventaja esencial.

35 Con ello, es idea central de la invención, que contra los estrictos lineamientos del estado de la técnica, se añade al sistema de solución acorde con la invención un solvente prótico en una cantidad ajustada, donde para el caso en que el solvente prótico sea sólo agua, ésta está presente en el sistema de solución en una cantidad superior a 5 % en peso. Frente a otros solventes próticos el agua tiene como ventaja que es muy amigable con el medio ambiente e influye positivamente en la viscosidad de la solución así como en la formación de estructura en la consolidación del producto. Además, frente a solventes próticos comparablemente adecuados el agua es muy económica.

40 En consecuencia, se conserva de acuerdo con la invención la idea básica de regenerar celulosa en un líquido iónico, como se describe en el estado de la técnica. Sin embargo el líquido iónico es mezclado dentro de un no-solvente líquido para los carbohidratos, en particular para celulosa, el cual en sí mismo es miscible con el líquido iónico, sin embargo el incremento en la relación de mezcla de solvente prótico/líquido iónico en el solvente que contiene el carbohidrato conduce a la coagulación deseada del carbohidrato.

45 En el caso del empleo de agua como único solvente prótico, se prefiere cuando su cantidad en el sistema de solución es superior a 6 % en peso, en particular está entre 6 y 15 % en peso. De modo muy particular se prefiere el rango de 7 a 12 % en peso de agua. Para la elección de los otros solventes próticos, que pueden ser ventajosos en el caso individual, el experto no está sujeto a ninguna limitación esencial.

50 Para el experto es entendible el concepto "solvente prótico". Los solventes próticos contienen según C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", 3a edición, pp. 82 - 84, 2003, Wiley-VCH, Weinheim, átomos de hidrógeno que están unidos a elementos electronegativos. Para ello son ejemplos típicos, aparte de agua, alcoholes, aminas (se entiende por aminas las aminas alifáticas y cicloalifáticas), amidas y ácidos carboxílicos. En ello, son acordes con la invención metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y/o 1-butanol. De acuerdo con la invención, en el sistema de solución el alcohol está presente en una cantidad de por lo menos aproximadamente 0,1 % en peso, en particular de por lo menos aproximadamente 1 % en peso. De modo muy particular se prefiere cuando el solvente prótico, en particular el alcohol está presente en el sistema de solución en una cantidad de aproximadamente 1 a 10 % en peso, en particular en la cantidad de aproximadamente 2 a 5 % en peso. Los solventes próticos pueden ser empleados mezclados, lo cual en el caso individual puede ser ventajoso. Esto aplica en particular para la mezcla de agua en el caso de alcoholes.

Respecto a la elección del líquido iónico para la realización de la presente invención, el experto no está sujeto a ninguna limitación esencial. De allí que para el propósito de la invención, de modo particular los líquidos iónicos adecuados deberían representarse como sigue:

En el sentido de la presente invención, líquidos iónicos son preferiblemente

5 (A) sales de la fórmula general (I)

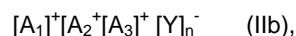


En la cual n representa 1, 2, 3 o 4, $[A]^+$ representa un catión de amonio cuaternario, un catión oxonio, un catión sulfonio o un catión fosfonio y $[Y]_n^-$ representa un anión mono, di, tri o cuatrivalente;

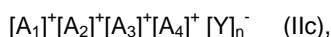
(B) sales mixtas de la fórmula general (II)

10 $[A_1]^+[A_2]^+ [Y]_n^- \quad (IIa),$

donde n = 2;



donde n = 3; o



15 donde n = 4 y

donde $[A_1]^+$, $[A_2]^+$, $[A_3]^+$ y $[A_4]^+$ son elegidos independientemente uno de otro de entre los grupos mencionados para $[A]^+$ y $[Y]_n^-$ que bajo (A) poseen el significado mencionado.

20 Por ejemplo a partir de la DE 102 02 838 A1 se conocen compuestos que son adecuados para la formación del catión $[A]^+$ de líquidos iónicos. De este modo tales compuestos pueden contener átomos de oxígeno, fósforo, azufre o en particular nitrógeno, por ejemplo por lo menos un átomo de nitrógeno, preferiblemente 1 a 10 átomos de nitrógeno, de modo particular preferiblemente 1 a 5, de modo muy particular preferiblemente 1 a 3 y en particular 1 a 2 átomos de nitrógeno. Dado el caso pueden estar presentes también otros heteroátomos como oxígeno, azufre o fósforo. El átomo de nitrógeno es un portador adecuado de la carga positiva en el catión del líquido iónico, del cual en el equilibrio entonces puede pasar un protón o bien un radical alquilo al anión, para generar una molécula eléctricamente neutra.

30 Para el caso en que el átomo de nitrógeno sea el soporte de la carga positiva en el catión del líquido iónico, puede primero generarse un catión en la síntesis del líquido iónico, mediante transformación en cuaternario del átomo de nitrógeno tal vez de una amina o de un heterociclo de nitrógeno. La transformación en cuaternario puede ocurrir mediante introducción de un grupo alquilo en el átomo de nitrógeno. Dependiendo del reactivo de introducción de grupo alquilo empleado, se obtienen sales con diferentes aniones. En los casos en que, ya en la transformación en cuaternario, no sea posible formar el anión deseado, esto puede ocurrir en otra etapa de la síntesis. El halogenuro proveniente por ejemplo de un halogenuro de amonio, puede reaccionar con ácido Lewis donde a partir de halogenuro y ácido Lewis se forma un anión complejo. Una alternativa para ello es el intercambio de un ion halogenuro por el anión deseado. Esto puede suceder mediante adición de una sal metálica con coagulación del halogenuro metálico formado, sobre un intercambiador iónico o mediante desplazamiento del ion halogenuro por un ácido fuerte (con liberación de hidrácido de halógeno). Por ejemplo en Angew. Chem. 2000, 112, pp. 3926 - 3945 y la literatura allí citada, se describen métodos adecuados.

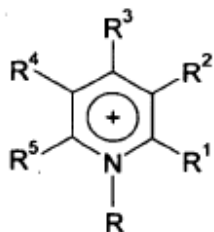
40 Por ejemplo son radicales alquilo adecuados, con los cuales el átomo de nitrógeno en las aminas o en los heterociclos de nitrógeno puede ser transformado en cuaternario, alquilo C₁-C₁₈, preferiblemente alquilo C₁-C₁₀, de modo particular preferiblemente alquilo C₁-C₆ y de modo muy particular preferiblemente metilo. Los grupos alquilo pueden ser no sustituidos o pueden exhibir uno o varios sustituyentes iguales o diferentes.

45 Se prefieren aquellos compuestos que contienen por lo menos un heterociclo con cinco a seis miembros, en particular un heterociclo de cinco miembros, que exhibe por lo menos un átomo de nitrógeno así como dado el caso un átomo de oxígeno o átomo de azufre. Así mismo se prefieren de modo particular aquellos compuestos que exhiben por lo menos un heterociclo con cinco a seis miembros, que exhibe uno, dos o tres átomos de nitrógeno y

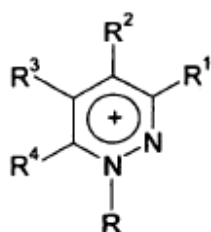
un átomo de azufre o un átomo de oxígeno, de modo muy particular preferiblemente aquellos con dos átomos de nitrógeno. Además, se prefieren heterociclos aromáticos.

Se prefieren de modo particular aquellos compuestos que exhiben un peso molar por debajo de 1000 g/mol, de modo muy particular preferiblemente por debajo de 500 g/mol y en particular por debajo de 300 g/mol.

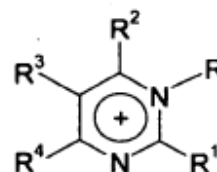
5 Además se prefieren aquellos cationes que son elegidos de entre los compuestos de las fórmulas (IIIa) a (IIIw),



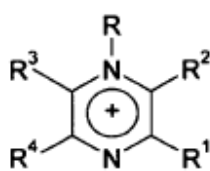
(IIIa)



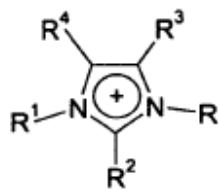
(IIIb)



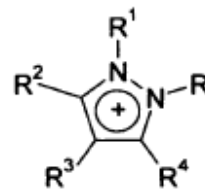
(IIIc)



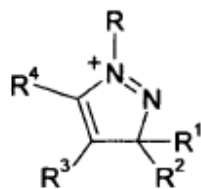
(IIIId)



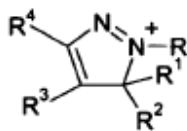
(IIIe)



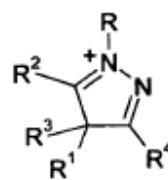
(IIIIf)



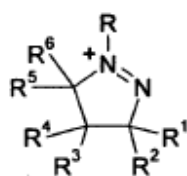
(IIIg)



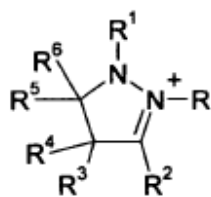
(IIIg')



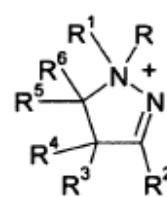
(IIIh)



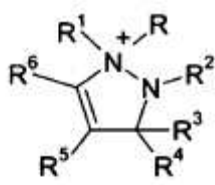
(IIIi)



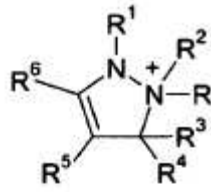
(IIIj)



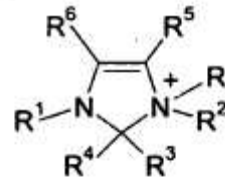
(IIIj')



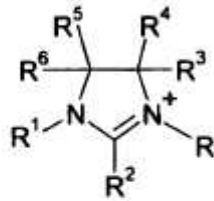
(IIIk)



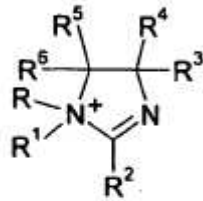
(IIIk')



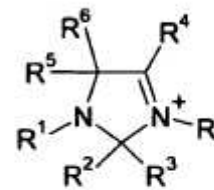
(III)



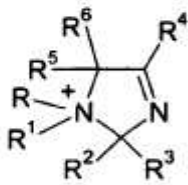
(IIIm)



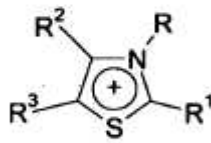
(IIIm')



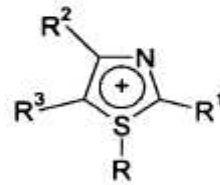
(IIIn)



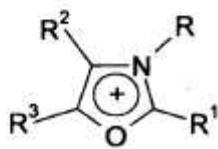
(IIIn')



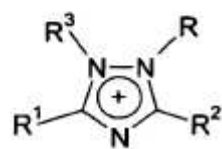
(IIIo)



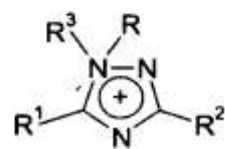
(IIIo')



(IIIp)



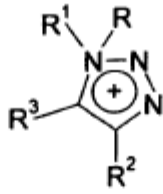
(IIIq)



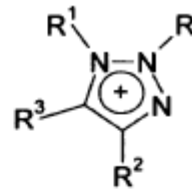
(IIIq')



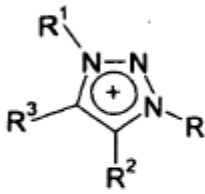
(IIIq'')



(IIIr)



(IIIr')



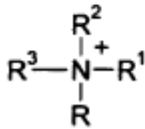
(IIIr'')



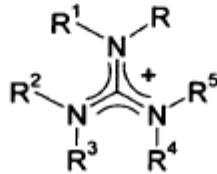
(IIIs)



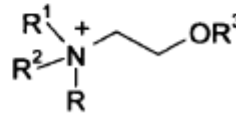
(IIIt)



(IIIu)



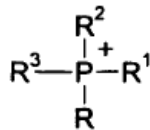
(IIIv)



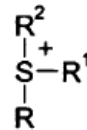
(IIIw)

así como oligómeros, que contienen estas estructuras.

Otros cationes adecuados son compuestos de las fórmulas generales (IIIx) y (IIIy)



(IIIx)



(IIIy)

5 así como oligómeros, que contienen estas estructuras.

En las fórmulas arriba mencionadas (IIIa) a (IIIy)

- el radical R representa hidrógeno, un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático, no sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos con grupos funcionales o sustituido, con 1 a 20 átomos de carbono; y

10 • los radicales R¹ a R⁹ representan independientemente uno de otro hidrógeno, un grupo sulfo o un radical orgánico que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático, no sustituido o interrumpido por 1 a 5 heteroátomos o grupos funcionales o sustituido con 1 a 20 átomos de carbono, donde los

radicales R^1 a R^9 , los cuales en la fórmula arriba mencionada (III) están unidos a un átomo de carbono (y no a un heteroátomo) adicionalmente pueden representar también halógeno o un grupo funcional; o

dos radicales vecinos de la serie R^1 a R^9 juntos representan también un radical orgánico divalente que contiene carbono, saturado o insaturado, acíclico o cíclico, alifático, aromático o aralifático, no sustituido o interrumpido 1 a 5 heteroátomos o grupos funcionales o sustituido, con 1 a 30 átomos de carbono.

Como heteroátomos entran en consideración para la definición de los radicales R y R^1 a R^9 en principio todos los heteroátomos que están en capacidad de reemplazar formalmente un grupo $-CH_2-$, $-CH=$, $-C\equiv$ o $=C=$. Si el radical que contiene carbono contiene heteroátomos, entonces se prefieren oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y silicio. Como grupos preferidos se mencionan en particular $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR'-$, $-N=$, $-PR'-$, $-PR'_2$ y $-SiR'_2-$, donde los radicales R' son la parte restante del radical que contiene carbono. Los radicales R^1 a R^9 pueden en ello, en los casos en los cuales éstos estén unidos en las fórmulas arriba mencionadas (III) a un átomo de carbono (y no a un heteroátomo), estar también directamente unidos al heteroátomo.

Como grupos funcionales entran en consideración en principio todos los grupos funcionales que pueden estar unidos a un átomo de carbono o a un heteroátomo. Como ejemplos adecuados se mencionan $-OH$ (hidroxi), $=O$ (en particular como grupos carbonilo), $-NH_2$ (amino), $-NHR$, $-NR_2$, $=NH$ (imino), $-COOH$ (carboxi), $-CONH_2$ (carboxamido), $-SO_3H$ (sulfo) y $-CN$ (ciano), en particular $-OH$ (hidroxi), $=O$ (en particular como grupo carbonilo), $-NH_2$ (amino), $=NH$ (imino), $-COOH$ (carboxi), $-CONH_2$ (carboxamido), $-SO_3H$ (sulfo) y $-CN$ (ciano). Los grupos funcionales y heteroátomos pueden ser también directamente vecinos, de modo que se incluyen también combinaciones de varios átomos vecinos, como acaso $-O-$ (éter), $-S-$ (tioéter), $-COO-$ (éster), $-CONH-$ (amida secundaria) o $-CONR'-$ (amida terciaria), por ejemplo di-(C_1 - C_4 -alquil)-amino, C_1 - C_4 -alquiloxycarbonilo o C_1 - C_4 -alquiloxi.

Como halógenos se mencionan flúor, cloro, bromo y yodo.

Preferiblemente el radical R representa

- alquilo C_1 - C_{18} con en total 1 a 20 átomos de carbono, ramificado o no ramificado, no sustituido o sustituido de una a varias veces con hidroxi, halógeno, fenilo, ciano, C_1 - C_6 -alcoxycarbonilo y/o SO_3H , como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo, 2-metil-2-propilo, 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo, 1-tetradecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, 2-hidroxietilo, bencilo, 3-fenilpropilo, 2-cianoetilo, 2-(metoxycarbonil)-etilo, 2-(etoxycarbonil)-etilo, 2-(n-butoxi-carbonil)-etilo, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, heptafluoroisopropilo, nonafluorobutilo, nonafluoroisobutilo, undecilfluoropentilo, undecilfluoroisopentilo, 6-hidroxihexilo y ácido propilsulfónico;

- glicoles, butilenglicoles y sus oligómeros con 1 a 100 unidades y un hidrógeno o un alquilo C_1 - C_8 como grupo terminal, como por ejemplo $R^A O-(CHR^B-CH_2-O)_m CHR^B-CH_2-$ o $R^A O-(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_m-CH_2CH_2-CH_2CH_2O-$ con R^A y R^B preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo y m preferiblemente 0 a 3, en particular 3-oxabutilo, 3-oxapentilo, 3,6-dioxaheptilo, 3,6-dioxaoctilo, 3,6,9-trioxadecilo, 3,6,9-trioxaundecilo, 3,6,9,12-tetraoxatridecilo y 3,6,9,12-tetraoxatetradecilo;

- vinilo; y

- alilo

- N,N-di- C_1 - C_6 -alquil-amino, como por ejemplo N,N-dimetilamino y N,N-dietil-amino.

De modo particular preferiblemente el radical R representa alquilo C_1 - C_{18} no ramificado y no sustituido, como por ejemplo metilo, etilo, alilo, 1-propilo, 1-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-decilo, 1-dodecilo, 1-tetradecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, en particular für metilo, etilo, 1-butilo y 1-octilo así como representa $CH_3O-(CH_2CH_2O)_m-CH_2CH_2-$ y $CH_3CH_2O-(CH_2CH_2O)_m-CH_2CH_2-$ con m igual a 0 a 3.

Preferiblemente los radicales R^1 a R^9 representan independientemente uno de otro

- hidrógeno;

- halógeno;

- un grupo funcional;
 - alquilo C₁-C₁₈ dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos;
- 5
- alqueno C₂-C₁₈ dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos;
 - arilo C₆-C₁₂ dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos;
- 10
- cicloalquilo C₅-C₁₂ dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos;
 - cicloalqueno C₅-C₁₂ dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos; o
- 15
- un heterociclo de cinco a seis miembros que exhibe átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, hetero átomos y/o heterociclos; o
- dos radicales vecinos que juntos representan
- un anillo insaturado, saturado o aromático, dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos.
- 20
- Alquilos C₁-C₁₈ dado el caso sustituidos por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos son preferiblemente metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo (isobutilo), 2-metil-2-propilo (tert.-butilo), 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butilo, 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo, 1-tridecilo, 1-tetradecilo, 1-pentadecilo, 1-hexadecilo, 1-heptadecilo, 1-octadecilo, ciclopentilmetilo, 2-ciclopentiletilo, 3-ciclopentilpropilo, ciclohexilmetilo, 2-ciclohexiletilo, 3-ciclohexilpropilo, bencilo (fenilmetilo), difenilmetilo (benzhidrido), trifenilmetilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, 3-fenilpropilo, α,α -dimetilbencilo, p-toluilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxicarboniletilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di-(metoxi-carbonil)-etilo, metoxi, etoxi, formilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 4-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 2-hidroxi-etilo, 2-hidroxi-propilo, 3-hidro-xypropilo, 4-hidroxi-butilo, 6-hidroxi-hexilo, 2-aminoetilo, 2-aminopropilo, 3-aminopropilo, 4-aminobutilo, 6-aminohexilo, 2-metilaminoetilo, 2-metilaminopropilo, 3-metilaminopropilo, 4-metilaminobutilo, 6-metilaminohexilo, 2-dimetilaminoetilo, 2-dimetilaminopropilo, 3-dimetilaminopropilo, 4-dimetilaminobutilo, 6-dimetilaminohexilo, 2-hidroxi-2,2-dimeteletilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-etoxietilo, 2-etoxipropilo, 3-etoxipropilo, 4-etoxibutilo, 6-etoxihexilo, acetilo, C_mF_{2(m-a)+(1+b)}H_{2a+b} con m igual a 1 a 30, 0 ≤ a ≤ m y b = 0 o 1 (por ejemplo CF₃, C₂F₅, CH₂CH₂-C_(m-2)F_{2(m-2)+1}, C₆F₁₃, C₈F₁₇, C₁₀F₂₅, C₁₂F₂₅), clorometilo, 2-cloroetilo, triclorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo, metoximetilo, 2-butoxi-etilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxi-propilo, 2-octiloxietilo, 2-metoxiisopropilo, 2-(metoxicarbonil)-etilo, 2-(etoxicarbonil)-etilo, 2-(n-butoxicarbonil)-etilo, butiltiometilo, 2-dodeciltioetilo, 2-feniltioetilo, 5-hidroxi-3-oxa-pentilo, 8-hidroxi-3,6-dioxa-octilo, 11-hidroxi-3,6,9-trioxaundecilo, 7-hidroxi-4-oxa-heptilo, 11-hidroxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-hidroxi-4,8,12-trioxa-penta-decilo, 9-hidroxi-5-oxa-nonilo, 14-hidroxi-5,10-dioxa-tetradecilo, 5-metoxi-3-oxa-pentilo, 8-metoxi-3,6-dioxa-octilo, 11-metoxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-metoxi-4-oxa-heptilo, 11-metoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-metoxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-metoxi-5-oxa-nonilo, 14-metoxi-5,10-dioxa-tetradecilo, 5-etoxi-3-oxapentilo, 8-etoxi-3,6-dioxa-octilo, 11-etoxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-etoxi-4-oxa-heptilo, 11-etoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-etoxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-etoxi-5-oxa-nonilo o 14-etoxi-5,10-oxa-tetra-decilo.
- Alqueno C₂-C₁₈ dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y/o interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos es preferiblemente vinilo, 2-propenilo, 3-butenilo, cis-2-butenilo, trans-2-butenilo o C_mF_{2(m-a)-(1-b)}H_{2a-b} con m ≤ 30, 0 ≤ a ≤ m y b = 0 o 1.
- 50

5 Arilo C₆-C₁₂ dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos es preferiblemente fenilo, toluilo, xililo, α-naftilo, β-naftilo, 4-difenilo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorofenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, metilfenilo, dietilfenilo, iso-propilfenilo, tert.-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexiloxifenilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromfenilo, 2-nitrofenilo, 4-nitrofenilo, 2,4-dinitrofenilo, 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo, etoximetilfenilo, metiltiofenilo, isopropiltiofenilo o tert.-butiltiofenilo o C₆F_(5-a)H_a con 0 ≤ a ≤ 5.

10 Cicloalquilo C₅-C₁₂ dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos es preferiblemente ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butiltiociclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclopentilo, C_mF_{2(m-a)-(1-b)}H_{2a-b} con m ≤ 30, 0 ≤ a ≤ m y b = 0 o 1 así como un sistema bicíclico saturado o insaturado como por ejemplo norbomilo o norbomenilo.

15 Cicloalquenilo C₅-C₁₂ dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos es preferiblemente 3-ciclopentenilo, 2-ciclohexenilo, 3-ciclohexenilo, 2,5-ciclohexadienilo o C_nF_{2(m-a)-3(1-b)}H_{2a-3b} con m ≤ 30, 0 ≤ a ≤ m y b = 0 o 1.

20 Un heterociclo de cinco a seis miembros, que exhibe átomos de oxígeno, nitrógeno y/o azufre, dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos es preferiblemente furilo, tiofenilo, pirrilo, piridilo, indolilo, benzoxazolilo, dioxolilo, dioxilo, benzimidazolilo, benzotiazolilo, dimetilpiridilo, metilquinolilo, dimetilpirrilo, metoxifurilo, dimetoxipiridilo o difluoropiridilo.

25 Si dos radicales vecinos forman conjuntamente un anillo insaturado, saturados o aromático, dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos y dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, entonces es preferiblemente 1,3-propileno, 1,4-butileno, 1,5-pentileno, 2-oxa-1,3-propileno, 1-oxa-1,3-propileno, 2-oxa-1,3-propileno, 1-oxa-1,3-propenileno, 3-oxa-1,5-pentileno, 1-aza-1,3-propenileno, 1-C₁-C₄-alquil-1-aza-1,3-propenileno, 1,4-buta-1,3-dienileno, 1-aza-1,4-buta-1,3-dienileno o 2-aza-1,4-buta-1,3-dienileno.

30 Si los radicales arriba mencionados contienen átomos de oxígeno y/o azufre y/o grupos imino sustituidos o no sustituidos, entonces el número de átomos de oxígeno y/o azufre y/o grupos imino no está limitado. Por regla general, ellos no son más de 5 en el radical, preferiblemente no más de 4 y de modo muy particular preferiblemente no más de 3.

Si los radicales arriba mencionados contienen heteroátomos, entonces entre dos heteroátomos se encuentran por regla general por lo menos un átomo de carbono, preferiblemente por lo menos dos átomos de carbono.

De modo particular preferiblemente los radicales R¹ a R⁹ representan independientemente uno de otro

- hidrógeno;

35 • alquilo C₁-C₁₈ no ramificado o ramificado, no sustituido o sustituido una o varias veces con hidroxilo, halógeno, fenilo, ciano, C₁-C₆-alcoxicarbonilo y/o SO₃H con en total 1 a 20 átomos de carbono, como por ejemplo metilo, etilo, 1-propilo, 2-propilo, 1-butilo, 2-butilo, 2-metil-1-propilo, 2-metil-2-propilo, 1-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2-metil-1-butil; 3-metil-1-butilo, 2-metil-2-butilo, 3-metil-2-butilo, 2,2-dimetil-1-propilo, 1-hexilo, 2-hexilo, 3-hexilo, 2-metil-1-pentilo, 3-metil-1-pentilo, 4-metil-1-pentilo, 2-metil-2-pentilo, 3-metil-2-pentilo, 4-metil-2-pentilo, 2-metil-3-pentilo, 3-metil-3-pentilo, 2,2-dimetil-1-butilo, 2,3-dimetil-1-butilo, 3,3-dimetil-1-butilo, 2-etil-1-butilo, 2,3-dimetil-2-butilo, 3,3-dimetil-2-butilo, 1-heptilo, 1-octilo, 1-nonilo, 1-decilo, 1-undecilo, 1-dodecilo, 1-tetradecilo, 1-hexadecilo, 1-octadecilo, 2-hidroxi-etilo, bencilo, 3-fenilpropilo, 2-cianoetilo, 2-(metoxicar-bonil)-etilo, 2-(etoxicarbonil)-etilo, 2-(n-butoxi-carbonil)-etilo, trifluorometilo, difluorometilo, fluorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo, heptafluoroisopropilo, nonafluorobutilo, nonafluoroisobutilo, undecilfluoropentilo, undecilfluoroisopentilo, 6-hidroxihexilo y ácido propilsulfónico;

40

45

50 • glicoles, butilenglicoles y sus oligómeros con 1 a 100 unidades y un hidrógeno o un alquilo C₁ a C₈ como grupo terminal, como por ejemplo R^AO-(CHR^B-CH₂-O)_m-CHR^B-CH₂- o R^AO-(CH₂CH₂CH₂CH₂O)_m-CH₂CH₂CH₂CH₂O- con R^A y R^B preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo y n preferiblemente 0 a 3, en particular 3-oxabutilo, 3-oxapentilo, 3,6-dioxaheptilo, 3,6-dioxaoctilo, 3,6,9-trioxadecilo, 3,6,9-trioxaundecilo, 3,6,9,12-tetraoxatradecilo y 3,6,9,12-tetraoxatetradecilo;

- vinilo; y

- alilo

- N,N-dialquil-amino C₁ a C₆, como por ejemplo N,N-dimetilamino y N,N-dietilamino.

5 De modo muy particular preferiblemente los radicales R¹ a R⁹ representan independientemente uno de otro hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈, como por ejemplo metilo, etilo, 1-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-heptilo, 1-octilo, representan fenilo, representan 2-hidroxietilo, representan 2-cianoetilo, representan 2-(metoxicarbonil)etilo, representan 2-(etoxicarbonil)etilo, representan 2-(n-butoxicarbonil)etilo, representan N,N-dimetilamino, representan N,N-dietilamino, representan cloro así como representan CH₃O-(CH₂CH₂O)_m-CH₂CH₂- y CH₃CH₂O-(CH₂CH₂O)_m-CH₂CH₂- con m igual a 0 a 3.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones piridinio (IIIa) aquellos en los cuales

10 • uno de los radicales R¹ a R⁵ es metilo, etilo o cloro y los restantes radicales R¹ a R⁵ son hidrógeno;

- R³ es dimetilamino y los restantes en radicales R¹, R², R⁴ y R⁵ son hidrógeno;

- todos los radicales R¹ a R⁵ son hidrógeno;

- R² es carboxi o carboxamido y los restantes radicales R¹, R², R⁴ y R⁵ son hidrógeno; o

- R¹ y R² o R² y R³ son 1,4-buta-1,3-dienileno y los restantes radicales R¹, R², R⁴ y R⁵ son hidrógeno;

15 y en particular aquellos en los cuales

- R¹ a R⁵ son hidrógeno; o

- uno de los radicales R¹ a R⁵ es metilo o etilo y los restantes radicales R¹ a R⁵ son hidrógeno.

20 Como iones piridinio (IIIa) preferidos de modo muy particular se mencionan 1-metilpiridinio, 1-etilpiridinio, 1-(1-butil)piridinio, 1-(1-hexil)piridinio, 1-(1-octil)piridinio, 1-(1-hexil)-piridinio, 1-(1-octil)-piridinio, 1-(1-dodecil)-piridinio, 1-(1-tetradecil)-piridinio, 1-(1-hexadecil)-piridinio, 1,2-dimetilpiridinio, 1-etil-2-metilpiridinio, 1-(1-butil)-2-metilpiridinio, 1-(1-hexil)-2-metilpiridinio, 1-(1-octil)-2-metilpiridinio, 1-(1-dodecil)-2-metilpiridinio, 1-(1-tetradecil)-2-metilpiridinio, 1-(1-hexadecil)-2-metilpiridinio, 1-metil-2-etilpiridinio, 1,2-dietilpiridinio, 1-(1-butil)-2-etilpiridinio, 1-(1-hexil)-2-etilpiridinio, 1-(1-octil)-2-etilpiridinio, 1-(1-dodecil)-2-etilpiridinio, 1-(1-tetradecil)-2-etilpiridinio, 1-(1-hexadecil)-2-etilpiridinio, 1,2-dimetil-5-etil-piridinio, 1,5-dietil-2-metil-piridinio, 1-(1-butil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-hexil)-2-metil-3-etil-piridinio y 1-(1-octil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-dodecil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-tetradecil)-2-metil-3-etil-piridinio y 1-(1-hexadecil)-2-metil-3-etil-piridinio.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones piridazinio (IIIb) aquellos en los cuales

- R¹ a R⁴ son hidrógeno; o

- uno de los radicales R¹ a R⁴ es metilo o etilo y los radicales en restantes R¹ a R⁴ son hidrógeno.

30 De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones pirimidinio (IIIc) aquellos en los cuales

- R¹ es hidrógeno, metilo o etilo y R² a R⁴ son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo; o

- R¹ es hidrógeno, metilo o etilo, R² y R⁴ son metilo y R³ es hidrógeno.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones pirazinio (IIId) aquellos en los cuales

- R¹ es hidrógeno, metilo o etilo y R² a R⁴ son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo;

35 • R¹ es hidrógeno, metilo o etilo, R² y R⁴ son metilo y R³ es hidrógeno;

- R¹ a R⁴ son metilo; o

- R¹ a R⁴ son metilo o hidrógeno.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones imidazolio (IIIe) aquellos en los cuales

- R^1 es hidrógeno, metilo, etilo, 1-propilo, 1-butilo, 1-pentilo, 1-hexilo, 1-octilo, alilo, 2-hidroxietilo o 2-cianoetilo y R^2 a R^4 son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo o etilo.

- 5 Como iones imidazolio (IIIe) preferidos de modo muy particular se mencionan 1-metilimidazolio, 1-etilimidazolio, 1-(1-butil)-imidazolio, 1-(1-octil)-imidazolio, 1-(1-dodecil)-imidazolio, 1-(1-tetradecil)-imidazolio, 1-(1-hexadecil)-imidazolio, 1,3-dimetil-imidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-metil-imidazolio, 1-(1-hexil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-butilimidazolio, 1-(1-octil)-3-metilimidazolio, 1-(1-octil)-3-etilimidazolio, 1-(1-octil)-3-butilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-octilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-etilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-butilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-octilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1,2,3-trimetilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-hexil)-2,3-dimetil-imidazolio, 1-(1-octil)-2,3-dimetilimidazolio, 1,4-dimetilimidazolio, 1,3,4-trimetilimidazolio, 1,4-dimetil-3-etilimidazolio, 3-butilimidazolio, 1,4-dimetil-3-octilimidazolio, 1,4,5-trimetilimidazolio, 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-etilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-butilimidazolio y 1,4,5-trimetil-3-octilimidazolio.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones pirazolio (III f), (III g) o bien (III g') aquellos en los cuales

- R^1 es hidrógeno, metilo o etilo y R^2 a R^4 son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones pirazolio (III h) aquellos en los cuales

- 20 • R^1 a R^4 son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones 1-pirazolinio (III i) aquellos en los cuales

- R^1 a R^6 independientemente uno de otro son hidrógeno o metilo.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones 2-pirazolinio (III j) o bien (III j') aquellos en los cuales

- R^1 es hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R^2 a R^6 son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo.

- 25 De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones 3-pirazolinio (III k) o bien (III k') aquellos en los cuales

- R^1 y R^2 son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R^3 a R^6 son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones imidazolinio (III l) aquellos en los cuales

- 30 • R^1 y R^2 son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo, 1-butilo o fenilo, R^3 y R^4 son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo o etilo y R^5 y R^6 son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones imidazolinio (III m) o bien (III m') aquellos en los cuales

- 35 • R^1 y R^2 son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo o etilo y R^3 a R^6 son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones imidazolinio (III n) o bien (III n') aquellos en los cuales

- 40 • R^1 a R^3 son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo o etilo y R^4 a R^6 son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones tiazolio (III o) o bien (III o') así como iones oxazolio (III p) aquellos en los cuales

- R¹ es hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R² y R³ son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones 1,2,4-triazolio (IIIq), (IIIq') o bien (IIIq'') aquellos en los cuales

- R¹ y R² son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R³ es hidrógeno, metilo o fenilo.

- 5 De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones 1,2,3-triazolio (IIIr), (IIIr') o bien (IIIr'') aquellos en los cuales

- R¹ es hidrógeno, metilo o etilo y R² y R³ son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo, o R² y R³ son juntos 1,4-buta-1,3-dienileno.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones pirrolidinio (III s) aquellos en los cuales

- 10 • R¹ es hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R² a R⁹ son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones imidazolidinio (III t) aquellos en los cuales

- R¹ y R⁴ son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo o fenilo y R² y R³ así como R⁵ a R⁸ son independientemente uno de otro hidrógeno o metilo.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones amonio (III u) aquellos en los cuales

- 15 • R¹ a R³ son independientemente uno de otro alquilo C₁-C₁₈; o

- R¹ y R² son juntos 1,5-pentileno o 3-oxa-1,5-pentileno y R₃ es alquilo C₁-C₁₈, 2-hidroxietilo o 2-cianoetilo.

Como iones amonio preferidos de modo muy particular (III u) se mencionan metil-tri-(1-butil)-amonio, N,N-dimetilpiperidinio y N,N-dimetilmorfolinio.

- 20 Son ejemplos de aminas terciarias de las que mediante transformación en cuaternarias con los mencionados radicales R, se derivan los iones de amonio cuaternario de la fórmula general (III u), dietil-n-butilamina, dietil-tert-butilamina, dietil n-pentilamina, dietilhexilamina, dietil-octilamina, dietil(2-etilhexil)-amina, di-n-propilbutilamina, di-n-propil-n-pentil-amina, di-n-propilhexilamina, di-n-propil-octilamina, di-n-propil-(2-etilhexil)-amina, di-isopropiletilamina, di-iso-propil-n-propilamina, di-isopropil-butilamina, di-isopropil-pentilamina, di-iso-propilhexilamina, di-isopropil-octilamina, diiso-propil-(2-etilhexil)-amina, di-n-butiletilamina, di-n-butil-n-propilamina, di-n-butil-n-pentilamina, di-n-butilhexilamina, di-n-butiloctilamina, di-n-butil-(2-etilhexil)-amina, N-n-butil-pirrolidina, N-sek-butilpirrodidina, N-tert-butilpirrolidina, N-n-pentilpirrolidina, N,N-dimetil-ciclohexilamina, N,N-dietilciclohexilamina, N,N-di-n-butilciclohexilamina, N-n-propil-piperidina, N-iso-propilpiperidina, N-n-butil-piperidina, N-sek-butilpiperidina, N-tert-butilpiperidina, N-n-pentilpiperidina, N-n-butilmorfolina, N-sek-butilmorfolina, N-tert-butilmorfolina, N-n-pentilmorfolina, N-bencil-N-etilanilina, N-bencil-N-n-propilanilina, N-bencil-N-iso-propilanilina, N-bencil-N-n-butilanilina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dietil-p-toluidina, N,N-di-n-butil-p-toluidina, dietilbencilamina, di-n-propilbencilamina, di-n-butil-bencilamina, dietilfenilamina, di-n-propilfenilamina y di-n-butilfenilamina.
- 25
- 30

Son aminas terciarias preferidas di-iso-propiletilamina, dietil-tert-butilamina, di-isopropilbutilamina, di-n-butil-n-pentilamina, N,N-di-n-butilciclohexilamina así como aminas terciarias de isómero de pentilo.

- 35 Son aminas preferidas de modo particular di-n-butil-n-pentilamina y aminas terciarias de isómeros de pentilo. Otra amina terciaria preferida, que exhibe tres radicales idénticos, es trialilamina.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones guanidinio (III v) aquellos en los cuales

- R¹ a R⁵ son metilo.

Como iones guanidinio (III v) preferidos de modo particular se menciona N,N,N',N',N'',N''-hexametilguanidinio.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones colinio (III w) aquellos en los cuales

- 40 • R¹ y R² son independientemente uno de otro metilo, etilo, 1-butilo o 1-octilo y R³ es hidrógeno, metilo, etilo, acetilo, -SO₂OH o -PO(OH)₂ ;

• R^1 es metilo, etilo, 1-butilo o 1-octilo, R^2 es un grupo $-CH_2-CH_2-OR^4$ y R^3 y R^4 son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo, acetilo, $-SO_2OH$ o $-PO(OH)_2$; o

• R^1 es un grupo $-CH_2-CH_2-OR^4$, R^2 es un grupo $-CH_2-CH_2OR^5$ y R^3 a R^5 son independientemente uno de otro hidrógeno, metilo, etilo, acetilo, $-SO_2OH$ o $-PO(OH)_2$.

- 5 Son iones colinio (IIIw) preferidos de modo particular aquellos en los cuales R^3 es elegido de entre hidrógeno, metilo, etilo, acetilo, 5-metoxi-3-oxa-pentilo, 8-metoxi-3,6-dioxaoctilo, 11-metoxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-metoxi-4-oxaheptilo, 11-metoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-metoxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-metoxi-5-oxa-nonilo, 14-metoxi-5,10-oxa-tetradecilo, 5-etoxi-3-oxa-pentilo, 8-etoxi-3,6-dioxa-octilo, 11-etoxi-3,6,9-trioxa-undecilo, 7-etoxi-4-oxaheptilo, 11-etoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-etoxi-4,8,12-trioxa-pentadecilo, 9-etoxi-5-oxa-nonilo o 14-etoxi-5,10-oxa-tetradecilo.
- 10 Como iones colinio preferidos de modo muy particular (IIIw) se mencionan trimetil-2-hidroxi-etilamonio, dimetil-bis-2-hidroxi-etilamonio o metil-tris-2-hidroxi-etilamonio.

De modo muy particular preferiblemente se emplean como iones fosfonio (IIIx) aquellos en los cuales

• R^1 a R^3 son independientemente uno de otro alquilo C_1-C_{18} , en particular butilo, isobutilo, 1-hexilo o 1-octilo.

- 15 Entre los cationes heterocíclicos previamente mencionados se prefieren los iones piridinio, iones pirazolinio, pirazolio y los iones imidazolinio así como los imidazolio. Además se prefieren iones amonio así como colinio.

- En particular se prefieren 1-metilpiridinio, 1-etilpiridinio, 1-(1-butil)piridinio, 1-(1-hexil)piridinio, 1-(1-octil)piridinio, 1-(1-hexil)-piridinio, 1-(1-octil)-piridinio, 1-(1-dodecil)-piridinio, 1-(1-tetradecil)-piridinio, 1-(1-hexadecil)-piridinio, 1,2-dimetilpiridinio, 1-etil-2-metilpiridinio, 1-(1-butil)-2-metilpiridinio, 1-(1-hexil)-2-metilpiridinio, 1-(1-octil)-2-metilpiridinio, 1-(1-dodecil)-2-metilpiridinio, 1-(1-tetradecil)-2-metilpiridinio, 1-(1-hexadecil)-2-metilpiridinio, 1-metil-2-etilpiridinio, 1,2-dietilpiridinio, 1-(1-butil)-2-etilpiridinio, 1-(1-hexil)-2-etilpiridinio, 1-(1-octil)-2-etilpiridinio, 1-(1-dodecil)-2-etilpiridinio, 1-(1-tetradecil)-2-etilpiridinio, 1-(1-hexadecil)-2-etilpiridinio, 1,2-dimetil-3-etil-piridinio, 1,5-dietil-2-metil-piridinio, 1-(1-butil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-hexil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-octil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-dodecil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-tetradecil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-(1-hexadecil)-2-metil-3-etil-piridinio, 1-metilimidazolio, 1-etilimidazolio, 1-(1-butil)-imidazolio, 1-(1-octil)-imidazolio, 1-(1-dodecil)-imidazolio, 1-(1-tetradecil)-imidazolio, 1-(1-hexadecil)-imidazolio, 1,3-dimetil-imidazolio, 1-etil-3-metilimidazolio, 1-(1-butil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexil)-3-metilimidazolio, 1-(1-octil)-3-metilimidazolio, 1-(1-dodecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-tetradecil)-3-metilimidazolio, 1-(1-hexadecil)-3-metilimidazolio, 1,2-dimetilimidazolio, 1,2,3-trimetilimidazolio, 1-etil-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-butil)-2,3-dimetilimidazolio, 1-(1-hexil)-2,3-dimetilimidazolio y 1-(1-octil)-2,3-dimetilimidazolio, 1,4-dimetilimidazolio, 1,3,4-trimetilimidazolio, 1,4-dimetil-3-etilimidazolio, 3-butilimidazolio, 1,4-dimetil-3-octilimidazolio, 1,4,5-trimetilimidazolio, 1,3,4,5-tetrametilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-etilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-butilimidazolio, 1,4,5-trimetil-3-octilimidazolio, trimetil-2-hidroxi-etilamonio, dimetil-bis-2-hidroxi-etilamonio y metil-tris-2-hidroxi-etilamonio.
- 20
- 25
- 30

Como aniones se pueden utilizar en principio todos los aniones.

El anión $[Y]^{n-}$ de los líquidos iónicos es elegido por ejemplo de entre

- 35 • el grupo de los halogenuros y compuestos que contienen halógenos de la fórmula: F , Cl , Br , I ; BF_4^- , PF_6^- , $F_3SO_3^-$, $(CF_3SO_3)_2N^-$, $CF_3CO_2^-$, $CCl_3CO_2^-$; CN^- , $-CN^-$, OCN^-
- el grupo de los sulfatos, sulfitos y sulfonatos de la fórmula general: SO_4^{2-} , HSO_4^- , SO_3^{2-} , HSO_3^- , $R^aOSO_3^-$, $R^aSO_3^-$
- el grupo de los fosfatos de la fórmula general PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, $R^aPO_2^-$, $HR^aPO_4^-$, $R^aR^bPO_4^-$
- el grupo de los fosfonatos y fosfinatos de la fórmula general: $R^aHPO_3^-$, $R^aR^bPO_2^-$, $R^aR^bPO_3^-$
- 40 • el grupo de los fosfitos de la fórmula general: PO_3^{3-} , HPO_3^{2-} , $H_2PO_3^-$, $R^aPO_3^{2-}$, $R^aHPO_3^-$, $R^aR^bPO_3^-$
- el grupo de los fosfonitos y fosfinitos de la fórmula general: $R^aR^bPO_2^-$, $R^aHPO_2^-$, $R^aR^bPO^-$, R^aHPO^-
- el grupo de los ácidos carboxílicos de la fórmula general: R^aCOO^-
- el grupo de los boratos de la fórmula general: BO_3^{3-} , HBO_3^{2-} , $H_2BO_3^-$, $R^aR^bBO_3^-$, $R^aHBO_3^-$, $R^aBO_3^{2-}$, $B(OR^a)(OR^b)(OR^c)(OR^d)^-$, $B(HSO_4)^-$, $B(R^aSO_4)^-$

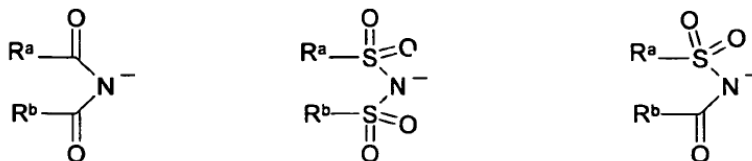
• el grupo de los boronatos de la fórmula general: $R^aBO_2^{2-}$, $R^aR^bBO^-$

• el grupo de los silicatos y ésteres del ácido silícico de la fórmula general: SiO_4^{4-} , $HSiO_4^{3-}$, $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^-$, $R^aSiO_4^{3-}$, $R^aR^bSiO_4^{2-}$, $R^aR^bR^cSiO_4^-$, $HR^aSiO_4^{2-}$, $H_2R^aSiO_4^-$, $HRaRbSiO_4^-$

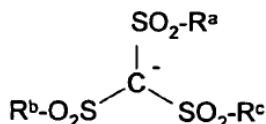
• el grupo de las sales de alquilo o bien de arilsilano de la fórmula general: $R^aSiO_3^{3-}$, $R^aR^bSiO_2^{2-}$, $R^aR^bR^cSiO^-$,

5 $R^aR^bR^cSiO_3^-$, $R^aR^bR^cSiO_2^{2-}$, $RaRbSiO_3^{2-}$

• el grupo de las carboximidaz, bis(sulfonil)imidaz y sulfonilimidaz de la fórmula general:



el grupo de los metiuros de la fórmula general:



- 10 En ello R^a , R^b , R^c y R^d significan independientemente uno de otro en cada caso hidrógeno, alquilo C_1 - C_{30} , alquilo C_2 - C_{18} , arilo C_6 - C_{14} , cicloalquilo C_5 - C_{12} dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o átomos de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos no vecinos o un heterociclo que exhibe cinco a seis átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno y/o átomos de azufre, donde dos de ellos puede formar conjuntamente un anillo insaturado, saturado o aromático, dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o de azufre y/o uno o varios grupos imino no sustituidos o sustituidos, donde los radicales mencionados pueden en cada caso estar sustituidos adicionalmente por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos.

- 20 En ello son alquilo C_1 - C_{18} dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, alquiloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos, por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, tert.-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, 2,4,4-trimetilpentilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hetadecilo, octadecilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, bencilo, 1-feniletilo, α,α -dimetilbencilo, benzidrilo, p-toluilmetilo, 1-(p-butilfenil)-etilo, p-clorobencilo, 2,4-diclorobencilo, p-metoxibencilo, m-etoxibencilo, 2-cianoetilo, 2-cianopropilo, 2-metoxicarbonetilo, 2-etoxicarboniletilo, 2-butoxicarbonilpropilo, 1,2-di-(metoxicarbonil)-etilo, 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-butoxietilo, dietoximetilo, dietoxietilo, 1,3-dioxolan-2-ilo, 1,3-dioxan-2-ilo, 2-metil-1,3-dioxolan-2-ilo, 4-metil-1,3-dioxo-lan-2-ilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxipropilo, 2-octiloxietilo, clorometilo, triclorometilo, trifluorometilo, 1,1-dimetil-2-cloroetilo, 2-metoxiisopropilo, 2-etoxietilo, butiltiomietilo, 2-dodeciltioetil; 2-feniltyoetilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2-hidroxietilo, 2-hidroxipropilo, 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo, 6-hidroxihexilo, 2-aminoetilo, 2-aminopropilo, 4-aminobutilo, 6-aminohexilo, 2-metilaminoetilo, 2-metilaminopropil; 3-metilaminopropilo, 4-metilaminobutilo, 6-metilaminohexilo, 2-dimetilaminoetilo, 2-dimetilaminopropilo, 3-dimetilaminopropilo, 4-dimetilaminobutilo, 6-dimetilaminohexilo, 2-hidroxi-2,2-dimetiletilo, 2-fenoxietilo, 2-fenoxipropilo, 3-fenoxipropilo, 4-fenoxibutilo, 6-fenoxihexilo, 2-metoxietilo, 2-metoxipropilo, 3-metoxipropilo, 4-metoxibutilo, 6-metoxihexilo, 2-etoxietilo, 2-etoxipropilo, 3-etoxipropilo, 4-etoxibutilo o 6-etoxihexilo.

- 35 Son alquilo C_2 - C_{18} dado el caso interrumpido por uno o varios átomos de oxígeno y/o átomos de azufre y/o uno o varios grupos imino sustituidos o no sustituidos, no vecinos por ejemplo 5-hidroxi-3-oxapentilo, 8-hidroxi-3,6-dioxaoctilo, 11-hidroxi-3,6,9-trioxaundecilo, 7-hidroxi-4-oxaheptilo, 11-hidroxi-4,8-dioxaundecilo, 15-hidroxi-4,8,12-trioxapentadecilo, 9-hidroxi-5-oxanonilo, 14-hidroxi-5,10-oxatostradecilo, 5-metoxi-3-oxapentilo, 8-metoxi-3,6-dioxaoctilo, 11-metoxi-3,6,9-trioxaundecilo, 7-metoxi-4-oxaheptilo, 11-metoxi-4,8-dioxa-undecilo, 15-metoxi-4,8,12-trioxapentadecilo, 9-metoxi-5-oxanonilo, 14-metoxi-5,10-oxatostradecilo, 5-etoxi-3-oxapentilo, 8-etoxi-3,6-dioxaoctilo, 11-etoxi-3,6,9-trioxaundecilo, 7-etoxi-4-oxaheptilo, 11-etoxi-4,8-dioxaundecilo, 15-etoxi-4,8,12-trioxapentadecilo, 9-etoxi-5-oxanonilo o 14-etoxi-5,10-oxatostradecilo.

Si los radicales forman un anillo, entonces estos radicales pueden conjuntamente significar como elementos constituyentes que forman un nuevo anillo, 1,3-propileno, 1,4-butileno, 2-oxa-1,3-propileno, 1-oxa-1,3-propileno, 2-

oxa-1,3-propenileno, 1-aza-1,3-propenileno, alquilo 1-C₁-C₄-1-aza-1,3-propenileno, 1,4-buta-1,3-dienileno, 1-aza-1,4-buta-1,3-dienileno o 2-aza-1,4-buta-1,3-dienileno.

- 5 El número de átomos de oxígeno y/o de azufre y/o grupos imino no vecinos no está limitado básicamente, o bien limitado automáticamente por el tamaño del radical o del elemento constituyente. Por regla general ellos son mayores a 5 en los respectivos radicales, preferiblemente no mayores a 4 o de modo muy particular preferiblemente no mayores a 3. Además, por regla general entre dos heteroátomos se encuentran por lo menos uno, preferiblemente por lo menos dos átomo(s) de carbono.

Los grupos imino sustituidos y no sustituidos pueden ser por ejemplo imino, metilimino, iso-propilimino, n-butilimino o tert-butilimino.

- 10 Bajo el concepto "grupos funcionales" se entienden por ejemplo los siguientes: carboxi, carboxamido, hidroxilo, di-(alquil C₁-C₄)-amino, C₁-C₄-alquiloxicarbonilo, ciano o alcoxi C₁-C₄. En ello, alquilo C₁ a C₄ es metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo o tert.-butilo.

- 15 Arilo C₆-C₁₄ dado el caso sustituido por grupos funcionales, alquilo, ariloxi, alquilo, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos son por ejemplo fenilo, toluilo, xililo, α-naftilo, β-naftilo, 4-difenilo, clorofenilo, diclorofenilo, triclorofenilo, difluorfenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, etilfenilo, dietilfenilo, iso-propilfenilo, tert.-butilfenilo, dodecilfenilo, metoxifenilo, dimetoxifenilo, etoxifenilo, hexiloxifenilo, metilnaftilo, isopropilnaftilo, cloronaftilo, etoxinaftilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,6-diclorofenilo, 4-bromfenilo, 2- o 4-nitrofenilo, 2,4- o 2,6-dinitrofenilo, 4-dimetilaminofenilo, 4-acetilfenilo, metoxietilfenilo o etoximetilfenilo.

- 20 Cicloalquilo C₅-C₁₂ dado el caso sustituido por grupos funcionales, arilo, alquilo, ariloxi, halógeno, heteroátomos y/o heterociclos son por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo, ciclooctilo, ciclododecilo, metilciclopentilo, dimetilciclopentilo, metilciclohexilo, dimetilciclohexilo, dietilciclohexilo, butilciclohexilo, metoxiciclohexilo, dimetoxiciclohexilo, dietoxiciclohexilo, butilciclohexilo, clorociclohexilo, diclorociclohexilo, diclorociclohexilo, así como un sistema bicíclico saturado o insaturado como norbornilo o norbornenilo.

- 25 Un heterociclo con cinco a seis miembros que exhibe átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre es por ejemplo furilo, tiofenilo, pirilo, piridilo, indolilo, benzoxazolilo, dioxolilo, dioxilo, benzimidazolilo, benziazolilo, dimetilpiridilo, metilquinolilo, dimetilpirilo, metoxifurilo, dimetoxipiridilo, difluorpiridilo, metiltiofenilo, isopropiltiofenil o tert.-butiltiofenilo.

- 30 Se desprende que también en el caso individual, puede hacerse uso ventajosamente de una mezcla ajustada de modo focalizado de diferentes líquidos iónicos arriba definidos. En el caso de la invención se ha mostrado que son de particular ventaja los líquidos iónicos con un catión imidazolio en la sal en cuestión. Se prefiere aquí de modo muy particular, cuando las posiciones 1 así como 3 o las posiciones 1, 2 así como 3 del anillo imidazolio están sustituidas con un grupo alquilo (C₁-C₆). Han probado ser particularmente ventajoso cuando el catión imidazolio es un catión 1-etil-3-metilimidazolio, 1,3-dimetilimidazolio o un 1-butil-3-metilimidazolio.

- 35 Respecto a la elección del correspondiente anión, los cationes de los líquidos iónicos arriba representados no están tampoco limitados esencialmente. De modo particular se prefiere cuando el anión es al respectivo catión un anión halogenuro, perclorato, pseudohalogenuro, sulfato, en particular hidrogenosulfato, sulfito, sulfonato, fosfato, alquilfosfato, en particular el anión mono y/o dialquilfosfato (preferiblemente grupos alquilo metilo, etilo o propilo) y/o un anión carboxilato, en particular un anión carboxilato C₁-C₆ (preferiblemente anión acetato o propionato). Se prefiere de modo particular cuando el ion halogenuro esta presente como ion cloruro, bromuro y/o yoduro, el ion pseudohalogenuro está presente como ion cianuro, tiocianato, cianuro y/o cianato y el ion carboxilato C₁-C₆ como ion formiato, acetato, propionato, butirato, hexanoato, maleato, fumarato, oxalato, lactato, piruvato, metanosulfonato, tosilato y/o alcanosulfato.

- 45 En gracia del orden deberían denominarse aún los siguientes aniones ventajosos: R^a-COO⁻, R^aSO₃⁻, R^aR^b-PO₄⁻ (donde R^a y R^b tienen el significado ya previamente representado), para lo cual se cuentan en particular los aniones de las fórmulas (CH₃O)₂PO₂⁻ y (C₂H₅O)₂PO₂⁻ así como el anión benzoato, preferiblemente (C₂H₅O)₂PO₂⁻ así como el anión benzoato. Para el experto es posible emplear para los respectivos casos de aplicación de la invención los líquidos iónicos particularmente adecuados. Son líquidos iónicos preferidos de modo particular: acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1,3-dimetilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio, dimetilfosfato de 1-metil-3-metilimidazolio, formiato de 1-etil-3-metilimidazolio, octanoato de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1,3-dietilimidazolio y propionato de 1-etil-3-metilimidazolio. Se prefieren aquí de modo muy particular: acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1,3-dimetilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio, dimetilfosfato de 1-metil-3-metilimidazolio, acetato de 1,3-dietilimidazolio y propionato de 1-etil-3-metilimidazolio.

Es fácilmente evidente que hay múltiples posibilidades para elegir un líquido iónico particularmente adecuados para el respectivo propósito de aplicación, esto en particular con respecto también a las partes aniónica y catiónica. Entre la multiplicidad de posibilidades representadas arriba deberían enfatizarse como preferidos los siguientes diferentes aniones, cationes, así como pares anión/catión:

- 5 Aniones: R^aCOO^- , donde R^a significa preferiblemente alquilo, en particular alquilo C_1-C_8 y de modo muy particular preferiblemente alquilo C_1-C_3 , o fenilo; fosfato, preferiblemente dialquilfosfato, en particular di-(alquilo C_1-C_3)fosfato, donde se prefieren particularmente dimetilfosfato, dietilfosfato y di-n-propilfosfato; fosfonato, en particular O-alquiloalquilfosfonato, donde se prefieren de modo particular O-metil-metilfosfonato, O-metil-etilfosfonato, O-etil-metilfosfonato y O-etiletilfosfonato.
- 10 Cationes: compuestos de la ya previamente denominada fórmula IIIe, en particular 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM), 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM), 1-etil-2,3-dimetilimidazolio (EMMIM) y 1-butil-2,3-dimetilimidazolio (BMMIM); compuestos de la previamente denominada IIIa, en particular N-alquilo-piridinio, de modo particular preferiblemente N-metil-piridinio, N-etilpiridinio, N-metil-2-metilpiridinio, N-metil-3-metilpiridinio, N-etil-2-metilpiridinio y N-etil-3-metilpiridinio; compuestos de la previamente denominada fórmula IIIf, en particular 1,2,4-trimetilpirazolio.
- 15 Para una combinación preferida de modo particular anión + catión, pueden indicarse entre las posibilidades previamente representadas: R^aCOO^- + compuestos de la previamente denominada fórmula IIIe y fosfato + compuestos de la previamente denominada fórmula IIIe.

- Además sobre ello se advierte que las siguientes exposiciones se refieren a modificaciones ventajosas de la invención, en particular de los compuestos representados arriba detallados específicamente. Si en el caso individual debiera hacerse referencia a un líquido iónico especial, entonces es evidente de inmediato para el experto que estas declaraciones aplican igualmente también para los otros líquidos iónicos representados.
- 20

- Una base posible para la ventaja particular de los aniones denominados previamente podría estar en que estos son de modo particular fuertes aceptores que enlazan hidrógeno y esto es una base para los buenos resultados de disolución. Todos estos aniones son conocidos como aceptores que enlazan hidrógeno y toman parte en una red de uniones de hidrógeno que se expande. Se deja al experto determinar mediante pruebas sencillas cuales aniones son adecuados de modo particular en el caso individual para el respectivo hidrato de carbono elegido que debería ser disuelto y regenerado.
- 25

- Para el propósito de la invención es ventajoso cuando el líquido iónico fundido exhibe un punto de fusión de -100 a $+150$ °C, en particular de -30 a $+100$ °C, donde se prefiere particularmente el rango de -30 a $+80$ °C. Pueden emplearse en particular los líquidos iónicos con un punto de fusión superior a 100 °C, cuando debe excluirse una degradación térmica de los carbohidratos allí disueltos. Sin embargo en la mayoría de los casos es ventajoso no superar este valor máximo.
- 30

El sistema de solución denominado arriba está ahora disponible para disolver allí carbohidratos y ser sometido a una regeneración como por ejemplo en un medio de coagulación.

- 35 De acuerdo con la invención, el carbohidrato está presente en forma de almidón, celulosa y/o derivados de almidón y celulosa. Se prefiere cuando el derivado está presente como éster o éter. Los ésteres pueden ser por ejemplo acetato de celulosa y butirato de celulosa y los éteres pueden ser carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa e hidroxipropilcelulosa.

- 40 Es ventajoso disolver el hidrato de carbono, en particular celulosa, en un sistema de solución en el cual ya se encuentra el solvente prótico, en particular agua. Es decir está presente una solución homogénea con contenido definido, previamente estipulado y ajustado de solvente prótico, en particular contenido de agua. Para procesar este sistema de solución que contiene el hidrato de carbono, mediante coagulación para dar fibras o formas similares, se añade a este sistema otro solvente prótico, por ejemplo un alcohol y/o agua, lo cual conduce a una precipitación local. En la coagulación está presente un gradiente de solvente prótico, en particular de agua, del lado de la coagulación hasta el núcleo de la solución restante. La difusión controlada precipita finalmente la totalidad del hidrato de carbono, en particular celulosa. Mediante ello se obtienen el material precipitado deseado. De esto nos ocuparemos en detalle más tarde.
- 45

- La invención no está sujeta a ninguna limitación esencial para la determinación cuantitativa del carbohidrato que va a ser disuelto. Preferiblemente se emplean el almidón, la celulosa y/o sus derivados en el sistema de solución en una cantidad de 1 a 35 % en peso, en particular en una cantidad de aproximadamente 5 a 20 % en peso. Si el valor es inferior a aproximadamente 1 % en peso, entonces no se presenta la rentabilidad deseada.
- 50

Respecto a la calidad pretendida del hidrato de carbono regenerado es conveniente disolver ampliamente el almidón, la celulosa y/o sus derivados. Esto favorece una calidad ventajosa. De allí que es conveniente cuando la disolución ocurre en el sistema de solución a aproximadamente 20 a 150 °C, en particular a aproximadamente 30 a 120 °C.

- 5 Para la regeneración pretendida del carbohidrato disuelto en el sistema de solución, por ejemplo en un medio de coagulación, es conveniente ajustar de manera focalizada la viscosidad del sistema de solución que contiene el carbohidrato. De modo conveniente la viscosidad cero de este sistema de solución (medida con un viscosímetro de rotación) están aproximadamente entre 5 y 150.000 Pa.s, en particular entre aproximadamente 10 y 100.000 Pa.s. Se prefiere ampliamente cuando la viscosidad cero está entre aproximadamente 5 y 10.000 Pa.s, en particular entre aproximadamente 10 y 2.500 Pa.s, donde en este marco de la viscosidad cero es particularmente ventajoso el procesamiento del sistema de solución, por ejemplo en un extrusor.

- 10 Respecto al sistema de solución acorde con la invención, es particularmente valioso para la regeneración de celulosa o bien de sus derivados, cuando estos exhiben un grado de polimerización promedio de aproximadamente 200 a 3500, en particular de aproximadamente 300 a 1500. Mediante el procesamiento de celulosa de alto peso molecular (DP superior a 800) se alcanzan propiedades ventajosas, como por ejemplo firmeza, módulo y rigidez.

Así como también en relación con los otros carbohidratos mencionados, es ventajoso cuando después de la disolución del hidrato de carbono, el sistema de solución obtenido es desgasificado. Esto puede ocurrir mediante agitación y mediante aplicación de vacío.

- 20 Para la producción del sistema de solución que contiene el carbohidrato pueden mezclarse celulosa, almidón y/o derivados de ellos con el líquido iónico fundido, como se definió previamente, con una cantidad suficiente de solvente prótico o bien mezcla de varios solventes próticos, por el tiempo requerido hasta que se ha ejecutado en la extensión necesaria, en particular completamente, donde en caso del empleo único de agua como solvente prótico, éste está presente en el sistema de solución en una cantidad superior a 5 % en peso. Se remite a las modificaciones particulares de esta información cuantitativa sobre las formas de ejecución precedentes.

- 25 Cuando arriba se trata de la modalidad ventajosa de la "completa disolución" entonces se entiende que se obtiene una disolución completa cuando se filtra la mezcla de solventes a través de un tejido de filtro con una abertura de malla inferior a malla 25, la solución es clara y su comportamiento de fluidez tiene estructura viscosa y además la solución no contiene partículas de gel y con ello puede trabajarse industrialmente de modo particularmente ventajoso.

- 30 La mezcla de los componentes iniciales del sistema de solución, que contiene carbohidratos, ocurre preferiblemente bajo el efecto de altas fuerzas de corte, en particular mediante un extrusor. En esto han probado ser particularmente ventajoso un extrusor de doble tornillo. Se favorece ampliamente la disolución exponiendo simultáneamente la mezcla a radiación con microondas, en particular al efecto de ultrasonido. La disolución de los carbohidratos es favorecida por el aumento de la temperatura del sistema de solución. Convenientemente la temperatura elevada es de aproximadamente 20 a 150 °C, en particular aproximadamente 30 a 120 °C.

- 35 Ya previamente se demostró que el almidón, celulosa y/o derivados de almidón y celulosa en el marco de la invención pueden ser tratados o bien reprocesados y regenerados ventajosamente. Es de particular ventaja el método acorde con la invención para el re-procesamiento regenerativo de materiales de partida de celulosa. El material de partida de celulosa está presente preferiblemente como celulosa en fibras, en particular pulpa de madera, papel, y/o en forma de otras fibras naturales de celulosa. Entre las fibras naturales de celulosa pueden destacarse como ventajosas fibras de cáñamo, coco, yute, bambú y/o pita. Considerando la óptima calidad pretendida del hidrato de carbono regenerado, ha probado ser conveniente no sólo tomar una o varias de las medidas preferidas previamente mencionadas, por ejemplo la des-gasificación, sino que el sistema de solución que contiene el hidrato de carbono es filtrado sobre un filtro antes del re-procesamiento, en particular mediante presurización o bajo vacío para por ejemplo eliminar partículas eventualmente presentes no disueltas, pero también para eliminar microgel eventualmente formado. En ello se ha mostrado que es ventajoso cuando la cantidad de microgel es inferior a 2 % en peso. Para el mejoramiento de la calidad del producto obtenido es conveniente, como ya se mencionó previamente eliminar el gas del sistema de solución antes del re-procesamiento para la regeneración del carbohidrato allí presente, lo cual es ejecutado convenientemente mediante agitación y bajo vacío. Acerca de esto no hay ninguna condición previa especial.

- 50 El valor particular del sistema de solución acorde con la invención que contiene el carbohidrato arriba denominado radica en el procesamiento ampliamente regenerativo cuando están presentes carbohidratos en forma de almidón, celulosa y de derivados de almidón y celulosa. De este modo este sistema de solución es transformado en un medio de coagulación, en particular en un medio de coagulación en el cual se encuentra un solvente que no disuelve el carbohidrato y con el cual es miscible el líquido iónico fundido. Con esto puede surgir cualquier cuerpo moldeado. Es de particular ventaja cuando el sistema de solución es hilado en húmedo, en particular también empleando un

extrusor. Un no solvente particularmente adecuado para este propósito es agua y/o un alcohol, en particular metanol, etanol, propanol y butanol, donde se prefiere de modo particular el agua. En ello, es particularmente ventajoso que el respectivo no solvente en el medio de coagulación o bien el medio de coagulación sean más o menos idénticos al no solvente práctico del sistema de solución aplicado al medio de coagulación o bien baño de coagulación. En otras palabras es particularmente ventajoso cuando tanto en la solución del hidrato de carbono como también en el medio de coagulación está presente el agua. También es ventajoso cuando se recurre al sistema de solución como solución de hilado para la producción de fibras que no producen fibrillas. Esto es particularmente sorprendente porque el estado de la técnica según la WO 2003/029329 ha expresado que entonces cuando por ejemplo en el sistema de solución está presente agua en una cantidad superior a 1 % en peso, esto afecta de modo singular no solo la solubilidad de la celulosa sino que también tiene un efecto negativo en su estructura fibrosa. Frente a estos datos orientativos de la WO 2003/029329 la invención ha creado una enseñanza técnica particularmente ventajosa. El empleo de agua como componente esencial de la solución de regeneración es de particular valor bajo las condiciones de protección ambiental y tiene ventajas en los costos. Los líquidos iónicos pueden ser recuperados sin problema del medio acuoso, sin que tenga que eliminarse el agua completamente. En la eliminación del agua o bien de otro solvente práctico pueden tomarse por ejemplo las siguientes medidas: vaporización a través de una membrana, ósmosis inversa, evaporación del agua y/o de los otros solventes prácticos involucrados.

Con base en las realizaciones anteriores se muestra que el sistema de solución que contiene carbohidratos puede ser empleado de modo particularmente ventajoso como solución de hilado para la producción de fibras que no producen fibrillas. Se emplea preferiblemente una instalación de hilado con espacio de aire para obtener fibras en lote y fibras sinfin con elevados grados de cristalización, por ejemplo un grado de cristalización KI superior a 0,5.

Para optimizar las ideas acordes con la invención para la regeneración de carbohidratos, en particular celulosa, es conveniente también volver la atención a la viscosidad del sistema de solución. De este modo es ventajoso cuando el sistema de solución que contiene la celulosa exhibe una elevada viscosidad. En el marco de la invención es conveniente ajustar una viscosidad cero (medida con un viscosímetro de rotación) entre aproximadamente 5 y 150.000 Pa.s, en particular entre 10 y 100.000 Pa.s, donde se prefiere particularmente el rango de 100 a 60.000. Se prefiere ampliamente cuando la viscosidad cero esta entre aproximadamente 5 y 10.000 Pa.s, en particular entre aproximadamente 10 y 2500 Pa.s. El contenido de celulosa en el sistema de solución esta preferiblemente entre aproximadamente 5 y 25 % en peso, mientras que el grado promedio de polimerización debería estar en particular en hasta 3500, y de modo muy particular preferiblemente entre aproximadamente 300 a 1500. En casos individuales es particularmente ventajoso a usar el valor mínimo de aproximadamente 350 y el valor máximo a aproximadamente 1500.

En verdad para la realización exitosa de la invención no es necesario incluir obligatoriamente aditivos especiales. Para el ajuste de propiedades particulares del material precipitado obtenido, en particular en forma de filamentos o fibras en hilo de celulosa pueden añadirse también aditivos. Cuando ellos sean considerados, los aditivos pueden ser empleados en diferentes posiciones del método. De este modo ellos pueden ser empleados en el medio de coagulación, el sistema de solución que contiene el carbohidrato y/o en una etapa subsiguiente, por ejemplo en un medio de modificación. Los aditivos pueden ser por ejemplo microcápsulas, formadores de poros, suavizantes, agentes de opacamiento, retardantes de la llama, bactericidas, agentes de entrelazamiento, agentes que transforman en hidrófobo, antiestáticos y/o colorantes. Es ventajoso cuando se recurre al agua como único agente de precipitación o bien de coagulación y no se añade ningún aditivo. Además, en el caso individual es ventajoso cuando se recurre a un alcohol, una mezcla de alcoholes, una mezcla de alcohol(es) y agua como medio de precipitación o bien medio de coagulación. Entonces, es ventajoso no añadir ningún aditivo.

En la ejecución de las medidas de regeneración es particularmente conveniente, previamente al procesamiento, calentar el sistema de solución que contiene el carbohidrato, en particular entre aproximadamente 80 a 120 °C, o ajustar el medio de coagulación en particular a una temperatura entre aproximadamente 40 a 90 °C. Con esta medida surge como ventaja que se ajusta una viscosidad preferida de la solución y se retira por lavado ventajosamente el solvente.

La particular ventaja de la propuesta del método acorde con la invención se coloca en que el almidón, celulosa y/o derivados de almidón y celulosa precipitados en el baño de coagulación o bien medio de coagulación, en particular en agua, pueden ser separados sin problema y la fase líquida restante, dado el caso después de la evaporación parcial, puede ser recuperada y empleada para la producción del sistema de solución original mediante inclusión de nuevos hidratos de carbono que van a ser regenerados. La separación puede ocurrir por ejemplo mediante filtración, centrifugación u otras medidas adecuadas.

En consecuencia, la invención es modificada de manera diversa y fue representada arriba ampliamente respecto a esta modificación. Sin embargo aquí debería describirse también el producto del método resultante después de la regeneración del carbohidrato, en particular en forma de fibras de celulosa regenerada.

El método de la presente invención es adecuado para la producción de fibras en hilos a base de celulosa, que no forman fibrillas y se caracterizan por un contenido de azufre inferior a 1 mg/g, en particular inferior a 0,75 mg/g y un contenido de cobre inferior a 20 µg/g, en particular inferior a 15 µg/g. Para esto, se prefiere que el contenido de azufre sea inferior a 0,5 mg/g, en particular inferior a 0,25 mg/g, y el contenido de cobre sea inferior a 10 µg/g, en particular inferior a 5 µg/g. Los datos de las fibras hiladas según la invención para el contenido de azufre y cobre se refieren en particular a las fibras hiladas que surgen del baño de coagulación y no están lavadas.

Las fibras hiladas se distinguen por un ventajoso poder de retención de agua. Éste está preferiblemente entre aproximadamente 50 y 300%, en particular entre aproximadamente 65 y 200 % (peso húmedo - peso seco) /peso seco x 100%, según DIN 53184). Además ellos muestran una ventajosamente máxima fuerza de tracción y máxima fuerza de tracción de elongación. La máxima fuerza de tracción según DIN EN ISO 2062 es de por lo menos 6 cN/tex, en particular por lo menos 10 cN/tex. La máxima fuerza de tracción de elongación según DIN EN ISO 2062 es preferiblemente de por lo menos 4 %, en particular por lo menos 6 %.

Las fibras hiladas, en particular las obtenidas mediante hilado en húmedo, se distinguen porque ellas son "no-formadoras de fibrillas". Esto requiere la siguiente aclaración: las fibras de Lyocell producidas según el método poseen una sección transversal de fibra redonda a ovalada y exhiben, en oposición a las fibras de viscosa y rayón HWM, una estructura pronunciadamente fibrilar, la cual es ampliamente homogénea sobre la sección transversal de la fibra. Están presentes macrofibrillas con un diámetro en el rango de 0,5 a 1,0 µm, que son relevantes para la notable y en la mayormente interferente técnica formación de fibrillas en húmedo y frisado. Puede ejecutarse una evaluación de la formación de fibrillas mediante una prueba de formación de fibrillas descrita a continuación:

Se separan 8 filamentos del material de muestra. Se colocan las fibras rectas sobre un portaobjetos y se fijan en los extremos con bandas adhesivas dobles. El corte de las fibras de 2 cm de longitud ocurre por medio de un escalpelo sobre el portaobjetos. Se colocan las 8 fibras con 4 ml de agua desmineralizada en un recipiente cilíndrico de vidrio de 20 ml (altura 50 mm, diámetro 30 mm). Los vidrios de muestra son tendidos en un termostato adecuado con agitación (por ejemplo de la compañía B. Braun) y agitados por 9 horas a 160 rpm. A continuación se transfieren las fibras a un portaobjetos, se empapan en agua desmineralizada y son provistas con un vidrio de cobertura. La valoración ocurre con un microscopio de luz transmitida (por ejemplo Zeiss Axioplan). Ocurre un aumento del objetivo de 20 veces sin aumento intermedio. Los registros ocurren en el contraste de fases de modo que las fibrillas que se destacan pueden ser presentadas de manera claramente visible. A lo largo del centro de la fibra se mide un trayecto de 580 µm. El conteo de fibras individuales ocurre sólo dentro de este trayecto de medición. Se cuentan las fibrillas que son claramente visibles con aumento. Se estudia el evento de medición por muestra en 4 imágenes que provienen en cada caso de otra fibra.

Evaluación de la formación de fibrillas: 0 a 5 fibrillas contadas = nota 1; 6 a 10 fibrillas contadas = nota 2; 11 a 15 fibrillas contadas = nota 3; 16 a 20 fibrillas contadas = nota 4; 21 a 25 fibrillas contadas = nota 5.

Según las notas de formación de fibrillas en húmedo citadas por K. Bredereck y F. Hermanutz en Rev. Prog. Color. 35 (2005), 59 las fibras de celulosa producidas según el método exhiben una nota de 4 o 5, mientras que en la viscosa normal y rayón HWM la fibra obtenida de NMMO representa una desventaja agravante en procesos de afinamiento de textiles, como por ejemplo en el coloreado, y forzan modificaciones en los procesos de trabajo y medidas adicionales de técnica en maquinaria para el procesamiento. La producción de fibras de celulosa libres de formación de fibrillas, que son obtenidas según el método NMMO, no es posible debido a las particularidades del proceso de hilado (hilado mediante un espacio de aire), sino que es alcanzado sólo mediante un tratamiento posterior especial de las fibras. Para prevenir la tendencia a la formación de denominadas fibrillas de fibras de Lyocell hiladas de solución NMMO, se añaden en el post-tratamiento de las fibras según el estado de la técnica sustancias reactivas que se entrelazan con las cadenas de celulosa. En consecuencia, nunca se alcanza una reducción de la formación de fibrillas mediante entrelazamiento químico en el post-tratamiento de fibras secas y ha conducido a los tipos de fibra de Lyocell modificada Lenzing Lyocell LF (C. Rohrer, P. Retzel y H. Firgo en Man-made Fiber Yearbook (Chem. Fibers Intern.) 2001, 8 (2001) 26 y Tencel A100 (P. Alwin y J. Tailor en Melliand Textilber., 82 (2001) 196). Mediante la introducción de puentes de entrelazamiento ocurre en el primer secado una queratinización reducida claramente irreversible como en las fibras estándar de Lyocell. Sin embargo en estas fibras de celulosa hiladas directamente pobres en fibrillas, causa problemas el hecho de que las sustancias empleadas para el entrelazamiento superan sólo de manera limitada algunas de las condiciones equivalentes en los procesos siguientes. De este modo por ejemplo se conoce el caso de la diclorocloromonohidroxitriazina empleada como agente de entrelazamiento, que casi la mitad del agente de entrelazamiento es escindida en el curso de un blanqueo industrial corriente con peróxido de hidrógeno, de modo que se obtiene nuevamente una fortalecida formación de fibrillas de la fibra. En consecuencia, fue de mayor ventaja cuando pudieron ponerse a disposición las fibras de celulosa industriales hiladas directamente que no generan fibrillas.

Con la invención es ahora posible disolver celulosa que está presente en forma de pulpa, fibras cortas de algodón, etc., por medio de una rutina adecuada de disolución - y sin transformación precedente en derivado - en un solvente adecuado para el efecto y obtener soluciones que pueden ser hiladas, las cuales conducen a las fibras hiladas

porosas según la invención y que según los métodos de prueba y escala de valoración arriba descritos exhiben una nota de producción de fibrillas en húmedo igual o superior a 2. Se ha mostrado que las fibras hiladas porosas acordes con la invención exhiben otras propiedades ventajosas, en las cuales previamente ya se entró, en particular un poder de retención de agua según DIN 53184 entre 50 y 300 %, valores ventajosos de poder de retención de agua entre 65 y 200 %, la fuerza máxima de tracción según DIN EN ISO 2062 de por lo menos 6 cN/tex y la elongación máxima de fuerza de tracción de por lo menos 4 %.

Además ellas tienen una superficie suave deseada. En el marco de la invención es ventajoso que en la producción de las fibras hiladas puede evitarse el empleo de sustancias químicas que contienen azufre del método de viscosa o de metales, como cobre o litio o sus sales.

10 Las ventajas ligadas con la propuesta compleja acorde con la invención para la solución de los objetivos fijados son múltiples:

Sorprendentemente se encontró que los sistemas de solución a base de un líquido iónico especial disuelven biopolímeros, en particular celulosa, empleando solventes próticos, en particular agua, en una cantidad de por lo menos 5 % en peso, en contenidos de hasta en particular 35 % en peso. Además fue igualmente sorprendente, mediante la mezcla focalizada de solventes próticos, en particular mediante agua, alcanzar importantes mejoramientos técnicos del sistema. Entre estos se cuentan la reducción de la viscosidad del sistema de solución, que hace posible una producción simplificada de solución, la estabilización de la masa de procesamiento y el mejoramiento de la capacidad de ser procesada mediante modificación de la estructura de solución. Además el proceso de elaboración es más flexible y económico, puesto que el medio de coagulación ya está presente en la masa de procesamiento. Mediante esto se aceleran considerablemente los procesos de difusión para la remoción por lavado de los líquidos iónicos fundidos en la consolidación de la producción.

De allí que en un ejemplo de la forma de operar de la invención se coloca el denominado líquido iónico fundido y se añade un solvente prótico, preferiblemente agua, en una cantidad de en particular 6 a 15 % en peso y se mezcla intensamente. Se ajusta este sistema de solución entonces a una temperatura de disolución adecuada y se mantiene a esta temperatura. Se añaden entonces al sistema de solución almidón o celulosa o bien sus derivados bajo agitación en una cantidad basada en la práctica, por ejemplo en una cantidad de 5 a 35 % en peso. Sigue la conservación a una temperatura constante a una temperatura adecuada de disolución, hasta que ha concluido ampliamente la disolución del biopolímero. Para un re-procesamiento preferido se filtra entonces esta solución, se elimina el gas bajo vacío y se realiza extrusión en una instalación para hilado mediante toberas de hilado en un baño de coagulación. Este consiste en particular y predominantemente en el solvente prótico presente en el sistema de solución. Para la consolidación del producto se elimina completamente por lavado el líquido iónico en el solvente prótico y se seca el producto, por ejemplo una fibra de celulosa. Para la recuperación para un nuevo uso, el solvente prótico es eliminado del líquido iónico hasta un contenido preferido de aproximadamente 6 a 15 % en peso de agua, cuando así se elija, por ejemplo mediante destilación. Después se emplea nuevamente el sistema de solución para la disolución de biopolímeros. Este ejemplo de forma de operar muestra ya que se hace posible un procesamiento mejorado, como un ajuste flexible de las propiedades del producto y una ejecución del método particularmente económica.

Considerando las fibras hiladas obtenidas, se puntualizan aún las siguientes ventajas que surgen de la forma particular del método según la invención: se emplean solventes sobresalientes para celulosa, en particular en forma de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-OAc). EMIM-OAc conduce a las siguientes ventajas: es un líquido a temperatura ambiente. Conduce a soluciones hiladas estables. Con EMIM-OAc puede disolverse celulosa sin problema hasta 25 % en peso. La producción, filtración y eliminación de los gases de la solución hilada es fácil a escala industrial. Se excluyen ampliamente las partículas de gel. No existe ninguna sensibilidad excepcional identificable respecto al aire. Las soluciones hiladas tienen una sobresaliente estabilidad al calor. No es necesaria la adición de estabilizantes. La viscosidad de la solución hilada puede ser ajustada en un rango amplio (10 a 10.000 Pas), lo cual significa una elevada flexibilidad en el método de hilado. Con ello la invención crea un método muy interesante para la producción amigable con el medio ambiente de materiales de celulosa "hechos por el hombre". Con esto se asocia una elevada flexibilidad de producción con un amplio rango de propiedades mecánicas. No surgen en absoluto problemas con métodos subsiguientes como el hilado de hilos, tejido o bien tricotado, coloreado y en medidas para el mejoramiento de la autenticidad de uso y fabricación, en particular de la solidez del color.

La invención debería a continuación ser ilustrada en aún mayor detalle mediante diferentes ejemplos. Cuando en los ejemplos se habla de "porcentaje en peso", entonces éste se debería referir al peso total de la solución final.

Mediante los siguientes diferentes ejemplos, en lo que sigue la invención debería ser ilustrada en aún mayor detalle. Cuando en los ejemplos se habla de "porcentaje en peso", entonces esto debería referirse al peso total de la solución final.

Ejemplo 1 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-OAc))

5 A 800 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-OAc) se añaden a 50°C con agitación 100 g de agua durante 5 min. Se coloca la mezcla de solventes en el mezclador de laboratorio y se deja a temperatura constante de 70°C (temperatura de disolución) en el horno de convección. A esto se agregan 100 g de celulosa (fibras cortas de algodón DP 750). Se mezcla por 40 s en etapa 2 y se guarda 45 min a 90°C en el horno de convección. Después se mezcla nuevamente por 40 s en etapa 2 y se atempera otros 45 min a 90°C. Se filtra la solución de celulosa en un filtro bajo presión de vacío (tela de filtro de 15 µm). Se guarda la solución a temperatura ambiente.

Ejemplo 2 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en acetato de EMIM)

10 En un recipiente de reacción de doble pared que puede ser mantenido a temperatura constante, con agitador de paletas, motor del agitador y enfriador de reflujo se calientan a 80°C 1600 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-OAc). Se agregan 200 g de agua durante 5 min con agitación. Se añaden a la mezcla de solventes 200 g de celulosa (fibras cortas de algodón DP 750) durante 15 min. Después se agita por 2 h a 80°C. Se filtra la solución de celulosa en un filtro bajo presión de vacío (tela de filtro de 15 µm). Se guarda la solución a temperatura ambiente.

15 Ejemplo 3 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en acetato de EMIM)

20 En un autoclave que puede ser mantenido a temperatura constante (equipado con agitador de paletas y motor del agitador así como una unidad de filtros) se colocan 800 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-OAc) y 100 g de agua y se calienta bajo agitación a 70°C. Se agregan a la mezcla de solventes 100 g de celulosa (fibras cortas de algodón DP 750). Se cierra el autoclave. Después se agita por 2 h a 80°C y una presión de 3,5 bar. La solución de celulosa es distribuida bajo presión con una válvula de agujas sobre el filtro de malla metálica (15 µm multicapas) en un recipiente de alimentación. Se guarda la solución a temperatura ambiente.

Ejemplo 4 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en acetato de EMIM)

25 Se mezclan a temperatura ambiente 1600 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-OAc) y 200 g de agua. A la mezcla de solventes se agregan 200 g de celulosa (fibras cortas de algodón DP 750). Se dosifica la mezcla en un extrusor con una unidad de dosificación con una entrada de 25 g/min. El extrusor está dotado de un tornillo con cabeza dinámica de mezcla. Durante un tiempo de residencia de 15 min y a 100°C se homogeniza la mezcla sobre una cabeza de filtro con filtro de tamiz metálico (15mm multicapas) y se le realiza extrusión en un recipiente de alimentación. Se guarda la solución a temperatura ambiente.

30 Ejemplo 5 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en 1,3-Dimetilimidazolio-acetat (MMIM-OAc))

La realización ocurre como en el ejemplo 1 a una temperatura de disolución de 80°C.

Ejemplo 6 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en acetato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-OAc))

La realización ocurre como en el ejemplo 1 a una temperatura de disolución de 75 °C.

35 Ejemplo 7 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en el cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-Cl))

La realización ocurre como en el ejemplo 1 a una temperatura de disolución de 100°C.

Ejemplo 8 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en acetato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-OAc))

40 La realización ocurre como en el ejemplo 1 a una temperatura de disolución de 90 °C.

Ejemplos 9 - 13 (producción de soluciones de celulosa que contienen agua con diferentes pulpas)

La realización ocurre como en el ejemplo 1. Como pulpas se emplean fibras cortas con DP 1250, DP 455 y DP 1950 así como una pulpa de eucalipto con DP 690. Las viscosidades cero de las soluciones filtradas, medidas a 95 °C, son según la tabla I:

Tabla I

DP	Viscosidad cero	Pa.s
Fibras cortas	1250	320
Fibras cortas	455	56
<i>Unters</i>	1950	850
Pulpa de eucalipto	690	180

Ejemplo 14 (Variation des Aguagehaltes)

- 5 La realización ocurre como en el ejemplo 1. El contenido de agua de las soluciones de celulosa es ajustado en cada caso a 1 % en peso (adición de 10 g de agua), 3 % en peso (adición de 40 g de agua), 5 % en peso (adición de 50 g de agua), 15 % en peso (adición de 150 g de agua). Las viscosidades cero de las soluciones filtradas, medidas a 95 °C, son según la tabla II:

Tabla II

Contenido de agua [% en peso]	Viscosidad cero [Pa.s]
1	178
3	190
5	215
10	225
15	230

10 Ejemplo 15 (adición con mezcla de otros solventes próticos)

La realización ocurre como en el ejemplo 1. En la adición de agua se agregan adicionalmente 10 g de etanol.

Ejemplo 16 (producciones de celulosa altamente concentradas)

La realización ocurre como se describió en el ejemplo 4. La concentración de celulosa es aumentada a 20 % en peso en la solución mediante adición de 400 g de celulosa (Fibras cortas DP 750).

15 Ejemplo 17 (producción de fibra)

Se procesan las soluciones de los ejemplos 1 a 4 en una instalación para hilado en un medio hasta dar fibras en una tobera de 100 huecos (diámetro del hueco de 80 µm). Como baño de coagulación se emplea agua. Después se elimina por lavado el solvente y se secan las fibras.

Ejemplo 18 (reciclaje)

- 20 Se ajusta térmicamente el baño de coagulación del ejemplo 17 a un contenido de agua de 10 % en peso (= reciclado). Se colocan 900 g de reciclado en el mezclador de laboratorio, se mantienen a temperatura constante a 70°C (temperatura de disolución) en el horno de convección y se agregan 100 g de celulosa (fibras cortas de algodón DP 750). Se mezcla por 40 s en etapa 2 y se guarda por 45 min a 90 °C en el horno de convección. Después se mezclan nuevamente por 40 s en etapa 2 y se atempera por otros 45 min a 90 °C. La solución de celulosa es filtrada en un filtro bajo presión de vacío (tejido de filtro 15 µm). Se guarda la solución a temperatura ambiente.
- 25

Ejemplo 19 (producción de fibra con espacio de aire)

Se procesa la solución del ejemplo 1 con una instalación convencional de hilado en húmedo (tipo 1) y con un espacio de aire después de la tobera de hilado (tipo 2). La descripción de las instalaciones o bien del método aparece en la siguiente Tabla III.

5

Tabla III

	Tipo1	Tipo2
Espacio de aire	-	15 mm
Tobera	100 huecos/ 60 µm	28 huecos / 100 µm
Temperatura de hilado	80 °C	80 °C
Medio de coagulación	Agua (80 °C)	Agua (20 °C)
Medio de lavado	Agua (60 °C)	Agua (60 °C)
Velocidad de hilado	20 m/min	40 m/min

En virtud del método previamente descrito resultan las propiedades de la fibra representadas en la siguiente tabla IV:

Tabla IV

	Tipo 1	Tipo 2
Finura (filamento individual)	2,5 dtex	3,5 dtex
Firmeza ***	19 cN/tex	36 cN/tex
Elongación **	15 %	10 %
WRV *	95 %	65 %
Cristalinidad CI	56 %	71 %
* Poder de retención de agua		
** Elongación de máxima fuerza de tracción		
*** Máxima fuerza de tracción		

10 Ejemplo 20 (producción de fibras con EMIM-Cl)

Se procesó la solución del ejemplo 7 con las instalaciones de hilado del ejemplo 19.

La descripción de las instalaciones o bien del método aparece en la siguiente Tabla V:

Tabla V

	Tipo1	Tipo2
Espacio de aire	-	15 mm
Tobera	100 huecos/ 60 µm	28 huecos / 100 µm
Temperatura de hilado	100 °C	100 °C
Medio de coagulación	Agua (90 °C)	Agua (20 °C)
Medio de lavado	Agua (60 °C)	Agua (60 °C)
Velocidad de hilado	20 m/min	40 m/min

En virtud del método previamente descrito resultan las propiedades de la fibra representadas en la siguiente tabla VI:

Tabla VI

	Tipo 1	Tipo 2
Finura (filamento individual)	2,5 dtex	3,5 dtex
Firmeza	17 cN/tex	34 cN/tex
Elongación	16 %	11 %
WRV	92 %	68 %
Cristalinidad CI	54 %	69 %

5

Ejemplo 21 (producción de fibras con BMIM-OAc)

Se procesó la solución del ejemplo 6 con la instalación de hilado del ejemplo 19.

La descripción de las instalaciones o bien del método aparece en la siguiente Tabla VII:

Tabla VII

	Tipo1	Tipo2
Espacio de aire	-	15 mm
Tobera	100 huecos/ 60 µm	28 huecos / 100 µm
Temperatura de hilado	60 °C	60 °C
Medio de coagulación	Agua (90 °C)	Agua (20 °C)
Medio de lavado	Agua (60 °C)	Agua (60 °C)
Velocidad de hilado	20 m/min	40 m/min

10

En virtud del método previamente descrito resultan las propiedades de la fibra representadas en la siguiente tabla VIII:

Tabla VIII

	Tipo 1	Tipo 2
Finura (filamento individual)	2,0 dtex	3,1 dtex
Firmeza	14,5 cN/tex	27 cN/tex
Elongación	13,5 %	12 %
WRV	110 %	84 %
Cristalinidad CI	36 %	56 %

5 **Ejemplo 22 (Producción de fibra con BMIM-Cl)**

Se procesó la solución del ejemplo 8 con la instalación de hilado del ejemplo 19.

La descripción de las instalaciones o bien del método aparece en la siguiente Tabla IX:

Tabla IX

	Tipo1	Tipo2
Espacio de aire	-	15 mm
Tobera	100 huecos/ 60 µm	28 huecos / 100 µm
Temperatura de hilado	80 °C	80 °C
Medio de coagulación	Agua (80 °C)	Agua (20 °C)
Medio de lavado	Agua (60 °C)	Agua (60 °C)
Velocidad de hilado	20 m/min	40 m/min

10 En virtud del método previamente descrito resultan las propiedades de la fibra representadas en la siguiente tabla X:

Tabla X

	Tipo 1	Tipo 2
Finura (filamento individual)	2,0 dtex	3,0 dtex
Firmeza	19,5 cN/tex	29 cN/tex
Elongación	14 %	9 %
WRV	104 %	76 %
Cristalinidad CI	42 %	57 %

Ejemplo 23 (Producción de fibra después de la producción en solución en el extrusor)

Se procesó la solución del ejemplo 4 con la instalación de hilado del ejemplo 19. Aquí no se hizo ninguna modificación de los parámetros del método.

En virtud del método previamente descrito resultan las propiedades de la fibra representadas en la siguiente tabla XI:

5

Tabla XI

	Tipo 1	Tipo 2
Finura (filamento individual)	2,5 dtex	3,5 dtex
Firmeza	15,5 cN/tex	32 cN/tex
Elongación	17 %	11,5 %
WRV	89 %	74 %
Cristalinidad CI	53 %	66 %

Ejemplo 24 (Producción de fibra con Fibras cortas DP 1250)

Se procesó la solución del ejemplo 9 con la instalación de hilado del ejemplo 19.

La descripción de las instalaciones o bien del método aparece en la siguiente Tabla XII:

10

Tabla XII

	Tipo1	Tipo2
Espacio de aire	-	15 mm
Tobera	100 huecos/ 60 µm	28 huecos / 100 µm
Temperatura de hilado	100 °C	100 °C
Medio de coagulación	Agua (90 °C)	Agua (20 °C)
Medio de lavado	Agua (60 °C)	Agua (60 °C)
Velocidad de hilado	20 m/min	40 m/min

En virtud del método previamente descrito resultan las propiedades de la fibra representadas en la siguiente tabla XIII:

Tabla XIII

	Tipo 1	Tipo 2
Finura (filamento individual)	2,5 dtex	3,5 dtex
Firmeza	19 cN/tex	41 cN/tex

15

(continuación)

	Tipo 1	Tipo 2
Elongación	14 %	7 %
WRV	87 %	64 %
Cristalinidad CI	55 %	62 %

Ejemplo 25 (Producción de fibra con Fibras cortas DP 1950)

Se procesó la solución del ejemplo 11 con la instalación de hilado tipo 2 del ejemplo 19.

- 5 La descripción de las instalaciones o bien del método aparece en la siguiente Tabla XIV:

Tabla XIV

Instalación	Tipo2
Espacio de aire	25 mm
Tobera	28 huecos / 100 µm
Temperatura de hilado	130 °C
Medio de coagulación	Agua (20 °C)
Medio de lavado	Agua (60 °C)
Velocidad de hilado	40 m/min

En virtud del método previamente descrito resultan las propiedades de la fibra representadas en la siguiente tabla XV:

10

Tabla XV

Instalación	Tipo 2
Finura (filamento individual)	3,2 dtex
Firmeza	44 cN/tex
Elongación	6,5 %
WRV	56 %
Cristalinidad CI	68 %

Ejemplo 26 (Producción de fibra con Fibras cortas DP 455)

Se procesó la solución del ejemplo 10 con la instalación de hilado del ejemplo 19.

La descripción de las instalaciones o bien del método aparece en la siguiente Tabla XVI:

Tabla XVI

	Tipo1	Tipo2
Espacio de aire	-	10 mm
Tobera	100 huecos/ 60 µm	28 huecos / 100 µm
Temperatura de hilado	40 °C	40 °C
Medio de coagulación	Agua (40 °C)	Agua (20 °C)
Medio de lavado	Agua (60 °C)	Agua (60 °C)
Velocidad de hilado	20 m/min	40 m/min

En virtud del método previamente descrito resultan las propiedades de la fibra representadas en la siguiente tabla XVII:

5

Tabla XVII

	Tipo 1	Tipo 2
Finura (filamento individual)	2,0 dtex	2,5 dtex
Firmeza	13 cN/tex	26 cN/tex
Elongación	18 %	13 %
WRV	116 %	88 %
Cristalinidad CI	37 %	62 %

Ejemplo 27 (Producción de fibra con contenido de solución de 10 % en peso)

Se procesó la solución del ejemplo 15 con contenido de agua del 10% en peso, con la instalación de hilado del ejemplo 19. Aquí no se realizó ninguna modificación a los parámetros de hilado.

10 En virtud del método previamente descrito resultan las propiedades de la fibra representadas en la siguiente tabla XVIII:

Tabla XVIII

	Tipo 1	Tipo 2
Finura (filamento individual)	2,5 dtex	3,5 dtex
Firmeza	17,5 cN/tex	26,3 cN/tex
Elongación	19 %	12 %
WRV	108 %	68 %
Cristalinidad CI	48 %	64 %

Ejemplo 28 (Reciclaje EMIM-OAc)

Se procesa la solución del ejemplo 1 según un método convencional de hilado (tipo1, ejemplo 19). El baño de coagulación y los baños de lavado estaban combinados. De esta mezcla se separó por destilación agua hasta un contenido residual de 5 % en peso. Con el residuo (EMIM-OAc + 5 % en peso de agua) se produjo nuevamente una solución de hilado según el ejemplo 1 y se procesó nuevamente según el método de hilado tipo 1 del ejemplo 19. Después de varios ciclos del método permanecieron inmodificadas las propiedades de disolución, aparte de la filtración, la capacidad para ser hilada así como las propiedades de fibra.

Ejemplo 29 (determinación de cobre y azufre)

Después de la desintegración ácida, se examinó 1 g de fibra del ejemplo 19 por medio de análisis de ICP-OES respecto al contenido de cobre y azufre. En la tabla XIX se resumen los resultados de análisis:

Tabla XIX

Fibra	Azufre [mg/g]	Cobre [mg/g]
Tipo 1	0,05	4,3
Tipo 2	0,01	3,9

Ejemplo 30 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-DEP))

La realización ocurre como en el ejemplo 1. La adición de agua es de 60 g.

Ejemplo 31 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en dimetilfosfato de 1-metil-3-metilimidazolio (MMIM-DMP))

La realización ocurre como en el ejemplo 1. La adición de agua es de 60 g.

Ejemplo 32 (mezcla con adición de otro solvente prótico)

La realización ocurre como en el ejemplo 1. En la adición de agua se añaden adicionalmente 10 g de metanol.

Ejemplo 33 (mezcla con adición de otro solvente prótico)

La realización ocurre como en el ejemplo 1. En la adición de agua se añaden adicionalmente 10 g de isopropanol.

Ejemplo 34 (producción de una solución de celulosa que contiene agua / quitosano en acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIMOAc) en el mezclador de laboratorio)

A 800 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-OAc) se añaden bajo agitación a 50 °C 100 g de agua durante 5 min. Se coloca la mezcla de solventes en el mezclador de laboratorio, se lleva a temperatura constante de 70 °C (temperatura de disolución) en el horno de convección y se agregan 80 g de celulosa (fibras cortas de algodón DP750) y 20 g de quitosano. Se mezcla por 40 s en etapa 2 y se guarda por 45 min a 90 °C en el horno de convección. Después se mezcla nuevamente por 40 s en etapa 2 y se atempera por otros 45 min a 90 °C. La solución de celulosa-quitosano es filtrada en un filtro bajo presión de vacío (tejido de filtro 15 µm). Se guarda la solución a temperatura ambiente.

Ejemplo 35 (producción de una solución de celulosa de contiene agua/almidón en acetato de 1-etil-3-1-metilimidazolio (EMIMOAc) en el mezclador de laboratorio)

A 800 g de acetato de etil-3-metilimidazolio (EMIM-OAc) se añaden a 50 °C 60 g de agua durante 5 min bajo agitación. Se coloca la mezcla de solventes en el mezclador de laboratorio, se lleva a temperatura constante a 60 °C (temperatura de disolución) en el horno de convección y se agregan 80 g de celulosa (fibras cortas de algodón DP750) y 20 g de almidón alimenticio. Se mezcla por 60 s en etapa 2 y se guarda por 45 min a 80 °C en el horno de convección. Después se mezcla nuevamente por 60 s en etapa 2 y se atempera por otros 45 min a 80 °C. Se filtro la

solución de celulosa-almidón en un filtro bajo presión de vacío (tejido de filtro 15 µm). Se guarda la solución a temperatura ambiente.

Ejemplo 36 (Producción de fibra)

5 Este ejemplo es una variante del ejemplo 17. Sin embargo como baño de coagulación se emplea etanol. La fibra que precipita es lavada en etanol.

Ejemplo 37 (Producción de fibra)

Este ejemplo es una variante del ejemplo 17. Como baño de coagulación se emplea isopropanol. La fibra que precipita es lavada en isopropanol.

10 Ejemplo 38 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en formiato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-formiato))

15 A 4,45 g de formiato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-formiato) se añaden a 50 °C 0,3 g de agua durante 5 min bajo agitación. Se coloca la mezcla de solventes en el mezclador de laboratorio y se lleva a temperatura constante de 70 °C (temperatura de disolución) en el horno de convección. A esto se añaden 0,25 g de celulosa (Avicel DP 300). Se mezcla la combinación (5 % en peso de celulosa, 6 % en peso de agua, 89 % en peso de EMIM-formiato) por 40 s en etapa 2 y se guarda por 45 min a 90 °C en el horno de convección. Después se mezcla nuevamente por 40 s en etapa 2 y se atempera durante otros 45 min a 90°C. Se filtra la solución de celulosa en un filtro bajo presión de vacío (tejido de filtro 15 µm). Se guarda la solución a temperatura ambiente.

Ejemplo 39 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en propionato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-propionato))

20 La realización ocurre como se describió en el ejemplo 38. En lugar de formiato de EMIM se recurre aquí a propionato de EMIM.

Ejemplo 40 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en octanoato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-octanoato))

25 La realización ocurre como se describió en el ejemplo 38. En lugar de formiato de EMIM se recurre aquí a octanoato de EMIM.

Ejemplo 41 (Producción de una solución de celulosa que contiene agua en acetato de 1,3-dietilimidazolio (EEIM-acetato))

30 A 9 g de acetato de 1,3-dietilimidazolio (EEIM-acetato) se añade a 50 °C 1 g de agua durante 5 min bajo agitación. Se coloca la mezcla de solventes en el mezclador de laboratorio y se mantiene a temperatura constante de 70 °C (temperatura de disolución) en el horno de convección. A esto se añade 1 g de celulosa (Avicel DP 300). Se agitó la mezcla (9,1 % en peso de celulosa, 9,1 % en peso de agua, 81,8 % en peso de acetato de EEIM) por 40 s en etapa 2 y se guarda por 45 min a 90 °C en el horno de convección. Después se mezcla nuevamente por 40 s en etapa 2 y se atempera 45 min a 90 °C. Se filtra la solución de celulosa en un filtro bajo presión de vacío (tejido de filtro 15 µm). Se guarda la solución a temperatura ambiente.

35 Ejemplo 42 (producción de una solución de almidón que contiene agua (amilopectina de maíz) en acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (acetato de EMIM))

40 A 50 g de acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (acetato de EMIM) se añaden a temperatura ambiente 5 g de agua durante 5 min bajo agitación. Se coloca la mezcla de solventes en el mezclador de laboratorio y se lleva a temperatura constante a 100°C (temperatura de disolución) en el horno de convección. A esto se añaden 5 g de almidón (fuente: amilopectina de maíz). Se agita la mezcla (8,3 % en peso de amilopectina, 8,3 % en peso de agua, 83,3 % en peso de acetato de EMIM) por 40 s en etapa 2 y se guarda por 45 min a 100°C en el horno de convección. Después de esto se mezcla nuevamente por 40 s en etapa 2 y se atempera por otros 45 min a 100°C. Se filtra la solución de almidón en un filtro bajo presión de vacío (tejido de filtro 15 µm). Se guarda la solución a temperatura ambiente.

45 Comentarios a los ejemplos en los cuales se hila en húmedo la celulosa: las fibras hiladas obtenidas después exhiben todas una nota de formación de fibrillas en húmedo inferior a 2.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la producción de almidón regenerado, celulosa regenerada y derivados de almidón y de celulosa regenerados, empleando un sistema de solución que contiene almidón, celulosa y/o derivados de almidón y celulosa, donde el sistema de solución está basado en un líquido iónico fundido y contiene un solvente prótico o una mezcla de varios solventes próticos, donde para el caso que el solvente prótico sea sólo agua, ésta está presente en el sistema de solución en una cantidad superior a 5 % en peso, y donde el sistema de solución contiene el solvente prótico, con excepción del agua, en una cantidad de por lo menos 0,1 % en peso, y el sistema de solución contiene como solventes próticos metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol y/o 1-butanol, dado el caso en mezcla con agua, donde el sistema de solución es transformado en un medio de coagulación, en el cual se encuentra un solvente que no disuelve almidón, celulosa y/o derivados de almidón y celulosa y con el cual el líquido iónico fundido es miscible.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el líquido iónico contiene como catión un catión imidazolio sustituido o no sustituido.
- 15 3. Método según una de las reivindicaciones 1 a 2 **caracterizado porque** el sistema de solución contiene 6 a 15 % en peso de agua como solvente prótico.
4. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el sistema de solución contiene el solvente prótico en una cantidad de aproximadamente 1 a 10 % en peso.
5. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 2 a 4, **caracterizado porque** el catión imidazolio del líquido iónico está sustituido en la posición 1 así como 3 o en la posición 1, 2 así como 3 con grupos alquilo (C₁-C₆).
- 20 6. Método según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el catión imidazolio es el catión 1-etil-3-metilimidazolio, 1,3-dimetilimidazolio o el 1-butil-3-metilimidazolio.
7. Método según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el anión del líquido iónico es un ion halogenuro, perclorato, pseudohalogenuro, sulfato, fosfato, alquilfosfato o un carboxilato C₁-C₆.
- 25 8. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el líquido iónico fundido exhibe un punto de fusión de -100 a +150 C°.
9. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el líquido iónico fundido está presente como acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1,3-dimetilimidazolio, cloruro de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1-butil-3-metilimidazolio, dietilfosfato de 1-etil-3-metilimidazolio, dimetilfosfato de 1-metil-3-metilimidazolio, formiato de 1-etil-3-metilimidazolio, octanoato de 1-etil-3-metilimidazolio, acetato de 1,3-dietilimidazolio y propionato de 1-etil-3-metilimidazolio.
- 30 10. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la celulosa o bien sus derivados disueltos en el sistema de solución exhiben un grado promedio de polimerización de aproximadamente 200 a 3500 y la celulosa y/o sus derivados están presentes en el sistema de solventes en una cantidad de aproximadamente 1 a 35 % en peso.
- 35 11. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** como derivado del almidón y de la celulosa se emplean ésteres o éteres.
12. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sistema de solución exhibe una viscosidad cero (medida con un viscosímetro rotativo) entre aproximadamente 5 y 150000 Pa.s.
- 40 13. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sistema de solución es hilado en húmedo.
14. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sistema de solución que contiene el almidón, celulosa y/o derivados de almidón y celulosa es empleado como solución de hilado para la producción de fibras que no producen fibrillas.
- 45 15. Método según la reivindicación 13 o 14, **caracterizado porque** se emplea una instalación de hilado con espacio de aire, para obtener fibras en pila de alto grado de cristalización (KI > 0,5).

16. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** para el ajuste de propiedades especiales de materiales fibrosos precipitados obtenidos se añaden aditivos, donde los aditivos son añadidos al medio de coagulación, al sistema de solución y/o a un subsiguiente baño de modificación.
- 5 17. Método según la reivindicación 16, **caracterizado porque** se recurre a aditivos en forma de microcápsulas, formadores de poro, suavizantes, agentes opacantes, retardantes de llama, bactericidas, agentes de entrelazamiento, agentes de transformación en hidrófobo, antiestáticos y/o colorantes.
18. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** se recurre a un alcohol, una mezcla de alcoholes o una mezcla de alcohol(es) con agua o sólo agua como medio de precipitación o bien medio de coagulación y no se añade ningún aditivo.
- 10 19. Método según la reivindicación 18, **caracterizado porque** como alcohol se emplea metanol, etanol, propanol y/o butanol.
- 15 20. Método según por lo menos una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el almidón, celulosa y/o derivado de almidón y celulosa precipitados en el medio de coagulación, en particular en agua, son separados y se recupera la fase líquida remanente, dado el caso después de la evaporación parcial, para la producción del sistema de solvente original y se emplea nuevamente para la producción del sistema de solución que contiene el almidón, celulosa y/o derivado de almidón y celulosa.