

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 535 731**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/09** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

**C08L 1/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2009** **E 09002161 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2015** **EP 2116638**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de una lámina soplada de carbamato de celulosa**

30 Prioridad:

**14.04.2008 DE 102008018745**

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

**14.05.2015**

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V. (100.0%)  
Hansastraße 27c  
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**EBELING, HORST, DR. y  
FINK, HANS-PETER, DR.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 535 731 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

Procedimiento para la fabricación de una lámina soplada de carbamato de celulosa

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una lámina soplada de carbamato de celulosa a partir de una solución de hilatura de carbamato de celulosa, en el que el carbamato de celulosa está disuelto en al menos un líquido iónico. En este procedimiento se extruye una solución de carbamato de celulosa en un líquido iónico en un baño de coagulación.
- 10 A nivel mundial se producen cantidades actualmente considerables de productos, tales como fibras, láminas, materiales textiles no tejidos y otros cuerpos moldeados a partir de celulosa regenerada principalmente según el procedimiento de viscosa. Dado que el procedimiento de viscosa está unido a cargas medioambientales considerables, por ejemplo por disulfuro de carbono, ácido sulfhídrico, metales pesados, así como a altos costes de inversión, se realizan esfuerzos ya desde hace años en sustituir el procedimiento de viscosa por procedimientos alternativos. Se han desarrollado procedimientos a base de la disolución directa de celulosa en un disolvente adecuado o variantes de derivatización alternativas sin disulfuro de carbono.
- 15 Un procedimiento implantado (Tencel<sup>®</sup>) para la fabricación de fibras de celulosa es la hilatura de disoluciones de la celulosa en óxidos de amina, preferentemente en N-óxido de N-metil-morfolina (NMMO), de forma especial debido al hecho de que con ello se evita el paso engorroso de la derivatización de la celulosa. Por el documento DE 2830 685 y el documento US 3.767.756 así como el documento EP 0 490 870 se sabe que la celulosa es soluble en un sistema de NMMO-agua y mediante hilatura en una solución de NMMO en la mayoría de los casos acuosa puede procesarse para obtener fibras textiles.
- 20 La fabricación de láminas de celulosa mediante extrusión de una solución de celulosa en NMMO en un baño de coagulación así como las láminas fabricadas con este procedimiento y su uso son objeto de las invenciones descritas en el documento DE 44 21 482 y el documento EP 0 662 283.
- 25 Otra posibilidad conocida para la fabricación de cuerpos moldeados a partir de celulosa regenerada consiste en la precipitación de una solución de carbamato de celulosa (documentos EP 57 105, EP 178 292), que se forma mediante reacción de celulosa con urea. El carbamato de celulosa es soluble en solución de hidróxido de sodio fría y puede regenerarse en solución de hidróxido de sodio caliente de nuevo para dar celulosa.
- 30 Para la productividad de los procedimientos de hilatura en húmedo de celulosa descritos es desventajosa la baja concentración de sólido de la celulosa en la solución de hilatura que por regla general asciende a del 8 % al 15 %.
- 35 El uso de concentraciones por encima del 20 % para la fabricación de fibras celulósicas a base de extrusión de disoluciones de carbamato de celulosa en NMMO se describe en el documento DE 10 2004 007 616. De manera desventajosa repercuten en este procedimiento las altas viscosidades de solución de hilatura. La preparación de solución de hilatura se realiza mediante hinchamiento del carbamato de celulosa en una mezcla a del 40 % al 70 % de NMMO y agua y posterior separación por destilación del agua, lo que requiere tiempos de disolución considerables y una demanda energética más alta.
- 40 Como disolvente adicional para celulosa se han descrito más recientemente los líquidos iónicos. Los líquidos iónicos son sales que están constituidas por un catión cíclico, en la mayoría de los casos que contiene nitrógeno y un anión orgánico o inorgánico y tienen un punto de fusión por debajo de 100 °C. Las posibilidades para la síntesis de líquidos iónicos, el uso como medio en reacciones químicas y también como disolvente para celulosa así como la conformación de estas disoluciones para obtener fibras se describen en las publicaciones mencionadas a continuación (G. Laus, G. Bentivoglio, H. Schottenberger, V. Kahlenberg, H. Kopacka, T. Röder, H. Sixta "Ionic Liquids: Current Developments, Potential and Drawbacks for Industrial Applications" en Lenzinger Berichte, 84(2005) 71-85).
- 45 En el documento WO 2006/000197 se describen un procedimiento y un dispositivo para la fabricación de cuerpos moldeados a partir de disoluciones de celulosa en líquidos iónicos. Las celulosas se ponen en contacto en este caso con agua y se alimentan en forma húmeda al proceso de disolución. Esto significa que el agua debe separarse durante la disolución, de manera que se ven influidos el tiempo de disolución y la demanda energética. Las disoluciones de hilatura descritas con concentraciones de hasta el 20 % tienen viscosidades de cizallamiento cero muy altas.
- 50 S. Barthel *et al.* describen en Green Chem., 2006,8,301-306 un procedimiento para la acilación así como para la carbanilación de celulosa en líquidos iónicos.
- 55 Por el documento DE 10 2004 007616 A1 se conocen fibras resistentes a la rotura y otros cuerpos moldeados de carbamato de celulosa o celulosa que se obtiene mediante regeneración de carbamato de celulosa, así como su fabricación mediante extrusión de una solución de carbamato de celulosa en N-óxido de N-metilmorfolina.
- 60
- 65

Además, el documento DE 10 2004 031025 B3 describe un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados de celulosa con líquidos iónicos como disolvente, en el que se disuelve la celulosa, se conforma la solución para obtener fibras o láminas/membranas, se regenera la celulosa mediante precipitación en disoluciones acuosas, se separa el disolvente mediante lavado y se secan los cuerpos moldeados.

5 El documento US 4.404.369 se refiere a un derivado de celulosa soluble en álcali que se obtiene mediante tratamiento de celulosa con amoníaco líquido y urea disuelta en el mismo.

10 El documento WO 2007/026886 A1 se refiere a una combinación polimérica que está formada de polirotaxano y otro material polimérico, así como a un cuerpo moldeado formado a partir de la misma.

15 Por el documento WO 95/07811 se conoce un dispositivo y un procedimiento para la fabricación de láminas celulósicas que se obtienen mediante extrusión de una solución calentada de celulosa en un óxido de amina terciario.

El documento WO 95/35340 se refiere a un procedimiento para la fabricación de láminas de celulosa orientadas mediante hilatura de celulosa disuelta en óxidos de amina en un baño de precipitación.

20 El documento US 2.134.825 se refiere a derivados de celulosa, por ejemplo carbamato de celulosa, así como a cuerpos moldeados fabricados a partir de los mismos.

25 El documento EP 0402707 se refiere a un procedimiento para la fabricación de aminometanato de celulosa, en el que se lleva la celulosa a una solución acuosa que contiene urea, así como a cuerpos moldeados fabricados a partir del mismo.

Partiendo de esto era objetivo de la presente invención facilitar un procedimiento respetuoso con el medioambiente para la fabricación de láminas sopladas de carbamato de celulosa cualitativamente de alta calidad, que cumpla las exigencias con respecto a bajos costes de inversión y producción mediante altas concentraciones de solución.

30 Este objetivo se consigue con respecto al procedimiento para la fabricación de una lámina soplada de carbamato de celulosa con las características de la reivindicación 1. A este respecto, las respectivas reivindicaciones dependientes representan perfeccionamientos ventajosos.

35 Se describe una solución de hilatura de carbamato de celulosa, siendo soluble el carbamato de celulosa en al menos un líquido iónico. A este respecto, la concentración de carbamato de celulosa de la solución de hilatura asciende al menos al 15 % en peso y la viscosidad de cizallamiento cero, medida a 100 °C, se encuentra a este respecto en un intervalo de 50 a 7500 Pas.

40 Sorprendentemente se mostró que el carbamato de celulosa se disuelve hasta obtener altas concentraciones en líquidos iónicos y puede conformarse para obtener láminas sopladas con altas resistencias. De manera igualmente sorprendente se mostró que las disoluciones altamente concentradas comparadas con celulosa en líquidos iónicos y también con carbamato de celulosa en NMMO tienen viscosidades de cizallamiento cero mucho más bajas a la temperatura de procesamiento.

45 Para la preparación de la solución de hilatura se disuelve carbamato de celulosa con agitación o amasado a temperaturas por encima de 80 °C en un líquido iónico y se filtra la solución de hilatura resultante.

50 Preferentemente se usa carbamato de celulosa secado para la preparación de la solución de hilatura y se forma la solución de hilatura mediante mezclado mecánico a temperaturas entre 80 y 120 °C, preferentemente entre 90 y 100 °C. Con el uso de carbamato de celulosa que contiene agua se realiza la disolución mediante amasado con la extracción simultánea del agua con presión reducida, por ejemplo inferior a 0,9 bar.

55 En una forma de realización ventajosa, el punto de fusión del al menos un líquido iónico se encuentra por debajo de 100 °C, preferentemente por debajo de 75 °C, de manera especialmente preferente por debajo de 50 °C.

60 El al menos un líquido iónico se selecciona a este respecto preferentemente del grupo que está constituido por compuestos de amonio, de pirazolío, de colinio, de imidazolío sustituidos con alquilo o arilo en la posición 1 y 3 y/o mezclas de los mismos, en particular acetato de butil-metil-imidazolío, cloruro de butil-metil-imidazolío, cloruro de etil-metil-imidazolío, acetato de etil-metil-imidazolío, acetato de butil-etil-imidazolío, cloruro de butil-etil-imidazolío, cloruro de metil-tetradecil-imidazolío, bromuro de butil-metil-imidazolío, cloruro de butil-metil-piridinío, tiocianato de butil-metil-imidazolío, tiocianato de etil-metil-imidazolío, tiocianato de butil-etil-imidazolío, hexafluoroborato de hexil-dimetil-imidazolío, cloruro de etoximetil-metil-pirrolidinío, acetato de hidroxipropil-metil-imidazolío, cloruro de hidroxipropil-metil-imidazolío y/o cloruro de butil-metil-piridinío.

65 Otras ventajas resultan cuando el carbamato de celulosa presenta un  $DP_{\text{cuoxam}}$  de 150 a 750, preferentemente de 250 a 550.

También se prefiere cuando el carbamato de celulosa presenta un grado de sustitución  $DS_{\text{carbamato}}$  de 0,1 a 1, preferentemente de 0,2 a 0,6.

5 Ha de destacarse como especialmente ventajoso que mediante disolución del carbamato de celulosa en un líquido iónico pueden ajustarse altas concentraciones del carbamato de celulosa en solución. Así, la concentración de carbamato de celulosa puede tomar valores de concentración altos, ventajosamente entre el 20 % y el 50 % en peso, más preferentemente entre el 20 % y el 40 % en peso, de manera especialmente preferente entre el 20 % y el 30 % en peso.

10 Otras ventajas de la solución de hilatura pueden observarse en que a pesar del alto contenido en carbamato de celulosa resultan bajas viscosidades de cizallamiento cero. Los intervalos preferentes de la viscosidad de cizallamiento cero, medida a 100 °C, se encuentran a este respecto en el intervalo de 50 a 5000 Pas, preferentemente de 150 a 2500 Pas y de manera especialmente preferente de 250 a 1250 Pas.

15 De acuerdo con la invención se facilita un procedimiento para la fabricación de una lámina soplada de carbamato de celulosa con las características de la reivindicación 1, en el que se extruye la solución de hilatura a través de una boquilla de soplado de película así como a continuación de esto a través de un espacio de aire exterior en un baño de coagulación.

20 Preferentemente se filtra la solución de hilatura antes de la extrusión y se presiona por el espacio de aire exterior verticalmente hacia el baño de coagulación. Mediante la variación de la velocidad de retirada así como de la proporción de soplado se ajustan las proporciones de estirado en dirección longitudinal y transversal.

25 En otra forma de realización ventajosa se usa como baño de coagulación una solución acuosa al menos de un líquido iónico. Preferentemente, en este caso, la concentración en peso del al menos un líquido iónico en la solución acuosa asciende a del 0,5 % al 50 % en peso, preferentemente del 2 % al 25 % en peso.

30 La temperatura de la solución de hilatura durante la extrusión asciende preferentemente a de 50 a 150 °C, más preferentemente de 80 a 120 °C.

Además se describen las láminas fabricadas con este procedimiento que se caracterizan en particular por que presentan altas resistencias en dirección longitudinal y transversal.

35 Las láminas fabricadas según este procedimiento tienen, dependiendo de las condiciones de coagulación aplicadas un contenido en nitrógeno del 0,1 % al 7 %, preferentemente del 0,5 % al 5 %.

40 Igualmente se caracterizan las láminas sopladas de acuerdo con la invención por una resistencia ventajosa así como por un alargamiento de rotura ventajoso. En particular, según esto, asciende la resistencia (longitudinal) a de 250 a 750 MPa y/o (transversal) a de 75 a 350 MPa, siendo por tanto de manera tendencial la resistencia (transversal) más baja que la resistencia (longitudinal).

45 Además asciende el alargamiento de rotura ventajoso (longitudinal) a del 8 % al 30 % y/o (transversal) a del 15 % al 50 %, siendo en este caso de manera tendencial el alargamiento de rotura (transversal) mayor que el alargamiento de rotura (longitudinal).

Además, la lámina soplada se caracteriza por un módulo E ventajoso (longitudinal) entre 5000 y 20000 MPa y/o un módulo E (transversal) entre 1000 y 6000 MPa.

50 La lámina soplada descrita anteriormente puede usarse por ejemplo como material de envase biodegradable y/o que puede aprovecharse para el compost, como envoltura para salchichas y/o como membrana para la separación de sustancias, por ejemplo en la purificación de agua.

55 Por medio de los siguientes ejemplos se explicará en más detalle el objeto de acuerdo con la invención, sin que éstos tengan la intención de limitar las formas de realización especiales mostradas en el presente documento.

## Ejemplos

### Ejemplo 1

60 Se mezclan 200 g de carbamato de celulosa (DP<sub>cuox</sub>: 258, DS 0,4) con 800 g de acetato de butil-metil-imidazolio y se disuelven en una amasadora horizontal a 110 °C durante 1 hora. La solución marrón oscuro, homogénea resultante está completamente libre de fibras. La viscosidad de la solución, medida a 100 °C asciende a 64 Pas.

65 La solución se extruye con una bomba de rueda dentada fijada por una boquilla de soplado de película con un diámetro de 25 mm a una temperatura de 100 °C hacia abajo a través de un espacio de aire exterior de 3 mm de anchura con un estiraje de 1:5 y una proporción de estirado transversal de 1:1 en un baño de coagulación de la

## ES 2 535 731 T3

composición 12 % de acetato de butil-metil-imidazolio/88 % de agua desionizada. El tubo flexible conformado se conduce a través de una polea de inversión fuera del baño de coagulación, el disolvente se separa completamente por lavado y se seca.

5 La lámina producida tiene los siguientes parámetros:

espesor:	95 mm
resistencia, longitudinal:	325 Mpa
resistencia, transversal:	156 Mpa
alargamiento de rotura, longitudinal:	12 %
alargamiento de rotura, transversal:	29 %
módulo E, longitudinal:	11200 Mpa
módulo E, transversal:	2400 Mpa

### Ejemplo 2:

10 Se mezclan 300 g de carbamato de celulosa (DP<sub>c</sub>uox: 258, DS 0,4) con 700 g de acetato de butil-metil-imidazolio y se disuelven en una amasadora horizontal a 110 °C durante 2 horas. La solución marrón oscuro, homogénea resultante está completamente libre de fibras. La viscosidad de la solución, medida a 100 °C asciende a 1210 Pas.

15 La solución se extruye con una bomba de rueda dentada fijada por una boquilla de soplado de película con un diámetro de 25 mm a una temperatura de 100 °C hacia abajo a través de un espacio de aire exterior de 3 mm de anchura con un estiraje de 1:8 y una proporción de estirado transversal de 1:1 en un baño de coagulación de la composición 12 % de acetato de butil-metil-imidazolio/88 % de agua desionizada. El tubo flexible conformado se conduce a través de un rodillo de desviación fuera del baño de coagulación, el disolvente se separa completamente por lavado y se seca.

20 La lámina producida tiene los siguientes parámetros:

espesor:	90 mm
resistencia, longitudinal:	557 Mpa
resistencia, transversal:	236 Mpa
alargamiento de rotura, longitudinal:	10 %
alargamiento de rotura, transversal:	22 %
módulo E, longitudinal:	14200 Mpa
módulo E, transversal:	3600 MPa

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento para la fabricación de una lámina soplada de carbamato de celulosa, en el que se extruye una solución de hilatura de carbamato de celulosa que contiene una solución de carbamato de celulosa en al menos un líquido iónico, con una concentración de carbamato de celulosa de la solución de hilatura de al menos el 15 % en peso y una viscosidad de cizallamiento cero, medida a 100 °C, en el intervalo de 50 a 7500 Pas, a través de una boquilla de soplado de película así como a continuación de esto a través de un espacio de aire exterior en un baño de coagulación, en donde el líquido iónico se selecciona del grupo que está constituido por compuestos de amonio, de pirazolio, de colinio, de imidazolio sustituidos con alquilo o arilo en las posiciones 1 y 3 y/o mezclas de los mismos.
- 10
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el líquido iónico se selecciona del grupo que está constituido por acetato de butil-metil-imidazolio, cloruro de butil-metil-imidazolio, cloruro de etil-metil-imidazolio, acetato de etil-metil-imidazolio, acetato de butil-etil-imidazolio, cloruro de butil-etil-imidazolio, cloruro de metil-tetradecil-imidazolio, bromuro de butil-metil-imidazolio, tiocianato de butil-metil-imidazolio, tiocianato de etil-metil-imidazolio, tiocianato de butil-etil-imidazolio, acetato de hidroxipropil-metil-imidazolio, cloruro de hidroxipropil-metil-imidazolio y/o cloruro de butil-metil-piridinio, cloruro de butil-metil-piridinio y/o cloruro de etoximetil-metil-pirrolidinio.
- 20 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** como baño de coagulación se usa una solución acuosa al menos de un líquido iónico.
- 25 4. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado por que** la concentración en peso del al menos un líquido iónico en la solución acuosa asciende a del 0,5 % al 50 % en peso, preferentemente del 2 % al 25 % en peso.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** la temperatura de la solución de hilatura asciende a de 50 a 150 °C, preferentemente de 80 a 120 °C.