

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 874**

51 Int. Cl.:

D01F 2/08 (2006.01)

C01B 32/184 (2007.01)

C01B 32/194 (2007.01)

C08B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2015 PCT/CN2015/094290**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2016 WO16078523**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2015 E 15860957 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019 EP 3192902**

54 Título: **Proceso para la producción de fibras de viscosa que contienen grafeno**

30 Prioridad:

20.11.2014 CN 201410670057

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

26.11.2019

73 Titular/es:

JINAN SHENGQUAN GROUP SHARE HOLDING CO., LTD. (100.0%)

Shengquan Industrial Park, Zhangqiu

Ji'nan, Shandong 250204, CN

72 Inventor/es:

TANG, YILIN;

JIANG, CHENGZHEN;

GAO, SHAOFENG;

ZHANG, JINZHU y

XU, RIPENG

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 732 874 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

Proceso para la producción de fibras de viscosa que contienen grafeno

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una fibra de viscosa y a un proceso de preparación de la misma, y particularmente a una fibra de viscosa con grafeno y a un proceso de preparación de la misma.

10 Técnica anterior

La fibra de viscosa se prepara principalmente mediante celulosas naturales tales como linter, zuro, madera y una pequeña cantidad de bambú y etcétera, como materias primas, que se someten a una serie de procesos, tales como cocción, blanqueado y etcétera, para preparar una pulpa de disolución con una pureza muy alta de celulosa, y entonces se someten a secciones de trabajo que implican impregnación, compresión, trituración, envejecimiento, xantación, disolución, mezclado, filtración, desburbujeo, filtración, hilatura, postratamiento, secado, envasado y similares. Actualmente, la fibra de viscosa se usa en su mayoría como fibra textil.

15

El documento CN 103046151 A da a conocer una fibra de celulosa regenerada con una combinación de grafeno, que se prepara mezclando una disolución de grafeno oxidado y una disolución de celulosa regenerada, moldeando la mezcla a través de un proceso de hilatura en húmedo de viscosa y entonces reduciendo la mezcla. La fibra de viscosa obtenida a través de este método está mejorada ligeramente en términos de resistencia, y su resistencia a la rotura en seco puede ser de hasta 2,62 cN/dtex, y su resistencia a la rotura en húmedo alcanza 1,54 cN/dtex. Además, estos contenidos dados a conocer presentan el efecto del grafeno de potenciar la resistencia de la fibra.

20

El documento CN 103556275 A da a conocer una fibra de viscosa de carbón de bambú de infrarrojo lejano y un método de preparación de la misma. Con el fin de desarrollar fibra de viscosa de carbón de bambú de infrarrojo lejano que no está disponible en la técnica existente, y para abordar el problema de la escasa capacidad de hilatura de la fibra de viscosa de carbón de bambú, la presente invención proporciona una fibra de viscosa de carbón de bambú de infrarrojo lejano y un método de preparación de la misma, caracterizados porque en la fibra, el contenido en un polvo cerámico de infrarrojo lejano es del 1-10% en peso, el contenido en un carbón de bambú es del 0,1-10% en peso, mientras que la emisividad en el infrarrojo lejano es mayor del 80%, la tasa de absorción de amoníaco no es menor del 50%, la permeabilidad no es menor de 500 mm/s y la solidez del color al lavado es de grado 4-5. En la presente invención, no solo tiene la fibra de viscosa de carbón de bambú de infrarrojo lejano efectos de aislamiento térmico, sino que también los rayos de infrarrojo lejano irradiados tienen funciones de cuidado de la salud de activar los tejidos celulares y promover la circulación sanguínea.

25

Además, estos contenidos dados a conocer indican que los efectos de infrarrojo lejano se obtienen introduciendo el polvo cerámico.

40

El documento CN 104151515 A da a conocer una resina de furano modificada con grafeno, que se prepara haciendo reaccionar formaldehído, alcohol furfúrico y grafeno. La invención proporciona un método de preparación de la resina de furano modificada con grafeno. La resina de furano modificada con grafeno proporcionada por la invención tiene una alta resistencia de adherencia; y la conexión entre los átomos de carbono dentro del grafeno es muy flexible, de modo que la resina de furano modificada con grafeno proporcionada por la invención tiene una alta tenacidad.

45

El documento CN 103966844 A da a conocer un método de preparación de una fibra compuesta electroconductora de grafeno. El método de preparación es simple, razonable en proceso y fácil de hacer funcionar. La fibra compuesta electroconductora de grafeno preparada mediante el método se obtiene con una productividad, que muestra un alto grado de reducción así como una alta conductividad y rendimiento antirradiación.

50

El documento WO 2013/011250 A1 da a conocer una fibra compuesta conductora a base de grafeno que contiene una matriz polimérica en la que está dispersado grafeno de escala nanométrica. También se proporcionan procesos para preparar estas fibras y los usos de las mismas.

55

Divulgación de la invención

La presente invención proporciona una nueva fibra de viscosa y un método de preparación de la misma para mejorar adicionalmente las funciones de infrarrojo lejano así como las propiedades antibacterianas y bacteriostáticas de la fibra de viscosa.

60

Según la presente invención, un método para preparar una fibra de viscosa comprende: añadir un grafeno con no más de 10 capas a una viscosa o un producto de viscosa semiacabado, preparándose el grafeno a través de un método que comprende:

65

1) hidrolizar zuros en una disolución acuosa ácida inorgánica para proporcionar lignocelulosas;

2) tratar las lignocelulosas con un agente de tratamiento a 70°C-180°C, para proporcionar celulosas porosas, siendo el agente de tratamiento usado es un ácido, sulfito ácido o sulfito alcalino;

3) tratar las celulosas porosas con un catalizador seleccionado del grupo que consiste en cloruro férrico, cloruro ferroso, nitrato férrico, nitrato ferroso, sulfato férrico, sulfato ferroso, ferricianuro de potasio, ferrocianuro de potasio, trioxalato ferrato de potasio, cloruro de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, acetato de cobalto, cloruro de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel y acetato de níquel, siendo una temperatura de procesamiento de 50°C-150°C;

4) en un entorno libre de oxígeno, poner las celulosas porosas obtenidas en la etapa anterior sucesivamente a 300°C-400°C, 800°C-900°C, 1100°C-1300°C, 300°C-400°C y 900°C-1000°C para aislamiento térmico para proporcionar un precursor de grafeno;

5) lavar el precursor de grafeno con álcali, ácido y agua respectivamente para proporcionar el grafeno de producto final. Preferiblemente, la etapa 2) del método comprende tratar las lignocelulosas con un agente de tratamiento a 100°C-120°C, seleccionándose el agente de tratamiento usado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, hidróxido de calcio, hidróxido de sodio, hidróxido de amonio o hidróxido de magnesio, sulfito de calcio, sulfito de magnesio, sulfito de sodio o sulfito de amonio.

Preferiblemente, la cantidad del grafeno añadido es del 0,05-1,0% de masa de α -celulosa en la viscosa, más preferiblemente del 0,2-0,8% de masa de α -celulosa en la viscosa.

Las materias primas usadas en la presente invención para la preparación del grafeno se derivan de biomasa, y los recursos de biomasa se seleccionan de uno cualquiera de verduras y/o residuos agrícolas y forestales o una combinación de al menos dos de los mismos, preferiblemente seleccionados de uno cualquiera de madera de coníferas, madera de árboles de hoja caduca, madera de caducifolios, y residuos agrícolas y forestales o una combinación de al menos dos los mismos; los residuos agrícolas y forestales se seleccionan preferiblemente de uno cualquiera de tallo de maíz, zuro, tallo de sorgo, pulpa de remolacha azucarera, bagazo, residuo de furfural, residuo de xilosa, serrín, tallo de algodón, cascarilla y caña o una combinación de al menos dos de los mismos, y preferiblemente zuro, que ya se vende actualmente de manera pública.

El grafeno preparado a partir de las materias primas de biomasa, especialmente el zuro, presenta porosidad a nivel microcósmico, de modo que el área superficial específica está aumentada, especialmente en el caso del grafeno preparado por el solicitante.

En una realización preferible, la preparación de la viscosa comprende etapas de impregnación, compresión, trituración, envejecimiento, xantación, disolución, maduración, filtración y desburbujeo, introduciéndose el grafeno antes de la filtración.

Además, el grafeno se prepara en primer lugar en un sistema disperso, en el que un disolvente de dispersión es agua, y un contenido en sólidos del sistema disperso es del 0,1-1%.

En otra realización preferible, la preparación de la viscosa comprende etapas de impregnación, compresión, trituración, envejecimiento, xantación, disolución, maduración, filtración y desburbujeo, introduciéndose el grafeno durante la etapa de disolución, y dispersándose el grafeno por adelantado en una disolución alcalina diluida que se utiliza para disolver los xantatos de celulosa.

La presente invención se refiere además a una fibra de viscosa, que comprende un grafeno, no siendo el grafeno un grafeno oxidado.

El grafeno no oxidado se refiere específicamente al grafeno no preparado ni obtenido a través de un método de oxidación-reducción, o el grafeno cuyo proceso de preparación no implica una etapa de oxidación.

El grafeno puede presentar una estructura laminar de tipo panal de abeja de anillos hexatómicos que muestra una conformación de uno cualquiera seleccionado de combadura, plisado y plegado o una combinación de al menos dos de los mismos.

Una microestructura de la estructura laminar del grafeno puede observarse y obtenerse normalmente a través de un microscopio electrónico, que puede ser un microscopio electrónico de transmisión o un microscopio electrónico de barrido.

En la presente invención, el grafeno específico se usa en la fibra de viscosa, y la optimización anterior se realiza para el método de preparación. La fibra de viscosa obtenida tiene una emisividad normal de infrarrojo lejano

detectada mayor de 0,80, preferiblemente mayor de 0,85, por ejemplo, 0,87, 0,89, 0,91, 0,92, 0,93 y etcétera, y más preferiblemente mayor de 0,88.

Descripción detallada de realizaciones

5 El grafeno usado en la presente invención es el grafeno con no más de 15 capas, preferiblemente no más de 10 capas. En un ejemplo de la presente invención, el grafeno usado se fabrica por el solicitante de la presente solicitud, que tiene 3-10 capas y se obtiene a través del tratamiento térmico de celulosa, que pertenece a grafeno no oxidado.

10 El grafeno se obtiene tomando zuros como materiales de partida para preparar y obtener celulosas porosas, y sometiendo entonces las celulosas porosas a tratamiento de calentamiento por gradiente. El documento CN 104016341 A da a conocer un método de preparación específico.

En un ejemplo, el método de preparación del grafeno comprende específicamente las siguientes etapas:

15 1) hidrolizar zuros en un ácido para proporcionar lignocelulosas;

20 2) tratar las lignocelulosas con un agente de tratamiento a 70°C-180°C, preferiblemente 90°C-150°C, lo más preferiblemente 100°C-120°C, para proporcionar celulosas porosas, siendo el agente de tratamiento usado un ácido, sulfito ácido o sulfito alcalino, siendo el ácido preferiblemente ácido sulfúrico, siendo el álcali preferiblemente hidróxido de calcio, hidróxido de sodio, hidróxido de amonio o hidróxido de magnesio, y siendo el sulfito preferiblemente sulfito de calcio, sulfito de magnesio, sulfito de sodio o sulfito de amonio;

25 3) tratar las celulosas porosas con un catalizador seleccionado de cloruro férrico, cloruro ferroso, nitrato férrico, nitrato ferroso, sulfato férrico, sulfato ferroso, ferricianuro de potasio, ferrocianuro de potasio, trioxalato ferrato de potasio, cloruro de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, acetato de cobalto, cloruro de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel y acetato de níquel, siendo una temperatura de procesamiento de 50°C-150°C, preferiblemente 80°C-120°C;

30 4) en un entorno libre de oxígeno, poner las celulosas porosas obtenidas en la etapa anterior sucesivamente a 300°C-400°C, 800°C-900°C, 1100°C-1300°C, 300°C-400°C y 900°C-1000°C para aislamiento térmico para proporcionar un precursor de grafeno;

35 5) lavar el precursor de grafeno con álcali, ácido y agua respectivamente para proporcionar el grafeno de producto final.

Aunque los zuros se usan en el método mencionado anteriormente, es razonable inferior teóricamente que también es practicable utilizar otros recursos vegetales, por tanto, no se excluyen otros recursos vegetales de la presente invención.

40 Según la presente invención, con el fin de obtener la fibra de viscosa con las funciones de infrarrojo lejano y antibacteriana, el grafeno se añade a la viscosa. La cantidad del grafeno no supera el 1% del contenido en α -celulosa en la viscosa, preferiblemente el 0,05-0,99%, más preferiblemente el 0,1-0,8% y más preferiblemente el 0,3-0,5%.

45 La viscosa usada en la presente invención es una viscosa ampliamente conocida en la técnica anterior, y su método de preparación es tal como sigue: someter pulpas, que se toman como materias primas, a procedimientos que implican impregnación, compresión, trituración, envejecimiento, xantación, disolución, maduración, filtración, desburbujeo y etcétera. Las pulpas se impregnan en una disolución acuosa aproximadamente al 18% de hidróxido de sodio, de modo que las celulosas se transforman en celulosas alcalinas, se extraen por disolución hemicelulosas y se reduce parcialmente el grado de polimerización; la disolución alcalina en exceso se retira entonces mediante compresión. Los grumos de celulosa alcalina se vuelven flóculos sueltos tras triturarse mediante un pulverizador. Debido al aumento del área superficial, se mejora la uniformidad de la siguiente reacción química. Se produce una descomposición oxidativa en las celulosas alcalinas bajo el efecto de oxígeno, dando como resultado la disminución en el grado de polimerización promedio, y este proceso se denomina envejecimiento. La reacción entre celulosas alcalinas y el disulfuro de carbono para proporcionar xantato de celulosa tras el envejecimiento se denomina xantación, que debilita adicionalmente los puentes de hidrógeno entre macromoléculas. Debido a la hidrofiliidad del grupo xantato, se mejora significativamente la solubilidad de los xantatos de celulosa en disolución alcalina diluida. La viscosa se obtiene solamente mediante la disolución de los xantatos de celulosa sólidos en la disolución alcalina diluida. No es fácil que la viscosa que se acaba de preparar adopte una forma debido a su viscosidad y salinidad relativamente altas. Por consiguiente, debe ponerse durante un cierto periodo a una cierta temperatura, que se denomina maduración, de modo que se hidrolizan gradualmente los xantatos de celulosa sódica en la viscosa y se saponifican, se reduce el grado de esterificación y también cambian la viscosidad así como la estabilidad a los efectos de un electrolito con ello. Tras la maduración, deben llevarse a cabo el desburbujeo y la filtración para eliminar las burbujas e impurezas.

60
65

Generalmente, el grafeno pueden introducirse en una pluralidad de las etapas mencionadas anteriormente para preparar la viscosa, por ejemplo, antes de la trituración, antes del envejecimiento, antes de la xantación o antes de la maduración. El grafeno generalmente no se introducirá tras la filtración o el desburbujeo. Preferiblemente en la presente invención, el grafeno se introduce tras la maduración y antes de la filtración. El inventor ha encontrado que la eficiencia de mezclado es superior si el grafeno se añade en ese momento, como resultado, puede reducirse más de la mitad del tiempo de mezclado y pueden reducirse generalmente dos tercios del tiempo de mezclado.

Preferiblemente en la presente invención, el grafeno se prepara en primer lugar en un sistema disperso, y entonces la disolución dispersada se mezcla uniformemente con la viscosa. Un disolvente dispersado preferible es agua. Preferiblemente, el grafeno se prepara en un sistema disperso con un contenido en sólidos del 0,1-1%.

Una manera más preferible es dispersar en primer lugar el grafeno en una disolución alcalina diluida que se usa para disolver los xantatos de celulosa y, tras la dispersión, se añaden las celulosas xantadas, es decir xantatos de celulosa. La ventaja de este método es que es innecesario introducir agua adicional debido a la introducción del grafeno, las celulosas se unen con el grafeno justo tras la disolución, dando como resultado un mezclado más uniforme. En tal realización, no se requiere agitar durante un largo tiempo cuando se dispersa el grafeno en la disolución alcalina diluida y tras añadir los xantatos de celulosa. Solo una agitación de poco tiempo tras la maduración puede surtir efecto, lo que puede mejorar significativamente la eficiencia de dispersión del grafeno.

A continuación, las fibras de viscosa finales se obtienen a través de hilatura, desulfurización, lavado con agua, engrase y secado tras filtración y desburbujeo. Estos son métodos convencionales y no se describirán en detalle en el presente documento.

Ejemplo 1 - Preparación de grafeno

Se hidrolizaron zuros en ácidos sulfúricos a 90°C durante 10 min para proporcionar lignocelulosas, siendo la masa del ácido sulfúrico utilizado el 3% de la masa del zuro; las lignocelulosas se trataron con un agente de tratamiento que comprende ácido sulfúrico y sulfito de magnesio mezclado a 2:1 a 70-180°C para proporcionar celulosas porosas, siendo la masa del ácido sulfúrico utilizado el 4% de la masa de la lignocelulosa. Las celulosas porosas se blanquearon usando peróxido de hidrógeno, siendo la masa del peróxido de hidrógeno utilizado el 5% de la masa de la celulosa porosa, y llevándose a cabo el blanqueado mediante peróxido de hidrógeno a 100°C durante 5 h.

La mezcla de las celulosas porosas obtenidas anteriormente y el cloruro de manganeso se agitó a 20°C durante 2 h para llevar a cabo un tratamiento catalizador, siendo una razón en masa del cloruro de manganeso con respecto a la celulosa porosa de 0,01:1; el producto obtenido tras el tratamiento catalizador se secó a 70°C para proporcionar el primer producto intermedio con un contenido en agua de menos del 10% en peso.

El primer producto intermedio se puso en un horno de carbonización, se alimentó nitrógeno como gas protector al horno de carbonización a una tasa de alimentación de gas de 200 ml/min, y el primer producto intermedio se calentó desde 25°C hasta 300°C a una tasa de 5°C/min y se incubó durante 4 h para proporcionar el segundo producto intermedio; el segundo producto intermedio se calentó desde 300°C hasta 800°C a una tasa de 20°C/min y se incubó durante 3,5 h para proporcionar el tercer producto intermedio; el tercer producto intermedio se calentó desde 800°C hasta 1100°C a una tasa de 50°C/min y se incubó durante 6 h para proporcionar el cuarto producto intermedio; el cuarto producto intermedio se enfrió desde 1100°C hasta 900°C a una tasa de 30°C/min y se incubó durante 2 h; tras la reducción de la temperatura, el cuarto producto intermedio se enfrió hasta 60°C.

El cuarto producto intermedio enfriado mencionado anteriormente se lavó en una disolución acuosa al 3% en peso de hidróxido de sodio a 60°C durante 4 h para proporcionar el primer producto lavado; a 70°C, el primer producto lavado se lavó en una disolución acuosa al 4% en peso de ácido clorhídrico a 60°C durante 4 h para proporcionar el segundo producto lavado; el segundo producto lavado se lavó con agua destilada hasta que es neutro y entonces se seca para proporcionar el grafeno.

Ejemplo 2 - Preparación de la fibra de viscosa

Los líteres, que se tomaron como materias primas, se sometieron a impregnación, alcalización, compresión, trituración, envejecimiento, xantación, disolución y maduración para proporcionar la viscosa con un contenido en sólidos de 8%; el grafeno obtenido en el ejemplo 1 se dispersó con agua cuya masa era 5 veces la del grafeno, y entonces se combinó la disolución dispersada que contiene grafeno con la viscosa y se agitó con un agitador de alta velocidad durante 1 h, formando una disolución combinada, siendo la cantidad del grafeno usado el 0,1% de la masa de la celulosa. Se obtuvieron fibras de viscosa con grafeno a través de filtración y desburbujeo, seguido de hilatura, desulfurización, lavado con agua y secado. Específicamente, un baño de coagulación consistía en 105 g/l de ácido sulfúrico, 200 g/l de sulfato de sodio y 12 g/l de sulfato de cinc. Las fibras de viscosa con grafeno obtenidas tenían una emisividad normal de infrarrojo lejano de 0,85 y una actividad antibacteriana y bacteriostática con una tasa de inhibición del 85% frente a *Staphylococcus aureus*.

Ejemplo 3 - Preparación de fibra de viscosa

Las celulosas de línter xantadas se disolvieron en una disolución de hidróxido de sodio diluida, añadiéndose el grafeno obtenido en el ejemplo 1 a la disolución de hidróxido de sodio diluida por adelantado. Tras la maduración, se preparó y se obtuvo una viscosa con un contenido en sólidos del 8%, que se agitó con un agitador de alta velocidad durante media hora, siendo la cantidad del grafeno usado el 0,6% de la masa de la celulosa. Se prepararon y obtuvieron fibras de viscosa con grafeno a través de filtración y desburbujeo, seguido de hilatura, desulfurización, lavado con agua y secado. Específicamente, un baño de coagulación consistía en 105 g/l de ácido sulfúrico, 200 g/l de sulfato de sodio y 12 g/l de sulfato de cinc. Las fibras de viscosa con grafeno obtenidas tenían una emisividad normal de infrarrojo lejano de 0,88 y una actividad antibacteriana y bacteriostática con una tasa de inhibición del 95% frente a *Staphylococcus aureus*.

Ejemplo 4 - Preparación de fibra de viscosa

Con zuros como materias primas, se disolvieron celulosas de zuro xantadas en una disolución diluida de hidróxido de sodio, añadiéndose el grafeno obtenido en el ejemplo 1 a la disolución de hidróxido de sodio diluida por adelantado. Tras la maduración, se preparó y se obtuvo una viscosa con un contenido en sólidos del 10%, y se agitó la viscosa con un agitador de alta velocidad durante media hora, siendo la cantidad del grafeno el 1% de la masa de la celulosa. Se prepararon y obtuvieron celulosas de viscosa de zuro a través de filtración y desburbujeo, seguido de hilatura, desulfurización, lavado con agua y secado. Específicamente, un baño de coagulación consistía en 105 g/l de ácido sulfúrico, 200 g/l de sulfato de sodio y 12 g/l de sulfato de cinc. Las fibras de viscosa de zuro obtenidas tenían una emisividad normal de infrarrojo lejano de 0,90 y una actividad antibacteriana y bacteriostática con una tasa de inhibición del 97% frente a *Staphylococcus aureus*.

Ejemplo de control 1

Línteres, que se habían tomado como materias primas, se sometieron a impregnación, alcalización, compresión, trituración, envejecimiento, xantación, disolución y maduración para proporcionar la viscosa con un contenido en sólidos del 8%, y se agitó la viscosa con un agitador de alta velocidad durante media hora. Se obtuvieron fibras de viscosa con grafeno a través de filtración y desburbujeo, seguido de hilatura, desulfurización, lavado con agua y secado. Específicamente, un baño de coagulación consistía en 105 g/l de ácido sulfúrico, 200 g/l de sulfato de sodio y 12 g/l de sulfato de cinc. Las fibras de viscosa con grafeno obtenidas tenían una emisividad normal de infrarrojo lejano de 0,70 y una actividad antibacteriana y bacteriostática con una tasa de inhibición del 20% frente a *Staphylococcus aureus*.

Ejemplo de control 2

Un método de preparación de un grafeno tomando grafito como materias primas incluye las siguientes etapas:

1) añadir 50 ml de ácido nítrico concentrado a una disolución mezclada que contiene 5 g de copos de grafito y 150 ml de ácido sulfúrico concentrado, agitar la mezcla a temperatura normal durante 24 h, que se lavó con agua desionizada tres veces, se secó a 60°C, para proporcionar un compuesto de intercalación de grafito;

2) expandir rápidamente el compuesto intercalación de grafito obtenido anteriormente a 1050°C durante 30 s para proporcionar el grafito expandido;

3) añadir lentamente 3 g de permanganato de potasio a una mezcla que contiene 0,3 g del grafito expandido obtenido anteriormente y 60 ml de ácido sulfúrico concentrado, que se agitó a 60°C durante 24 h, añadir 60 ml de agua desionizada y 15 ml de peróxido de hidrógeno en un baño de hielo, lavar la mezcla hasta que sea neutra, para proporcionar un grafeno oxidado;

4) dispersar el grafeno oxidado obtenido anteriormente en agua, separar el grafeno oxidado mediante centrifugación; realizar la centrifugación a una velocidad de rotación de 8000 rpm durante un periodo de 40 min para proporcionar el sobrenadante 1 y el precipitado 1, siendo el sobrenadante 1 obtenido solamente el grafeno oxidado de pequeño tamaño; dispersar sobrenadante 1, transferir el grafeno oxidado a un sustrato de plástico de poli(tereftalato de etileno) (PET) a través de un proceso de impresión por transferencia, que se redujo con ácido yodhídrico a 50°C durante 60 min, para proporcionar grafeno.

Se disolvieron celulosas de zuros xantadas en una disolución diluida de hidróxido de sodio, añadiéndose el grafeno preparado y obtenido mediante el método de oxidación-reducción mencionado anteriormente a la disolución de hidróxido de sodio diluida por adelantado. Tras la maduración, se preparó y obtuvo una viscosa con un contenido en sólidos del 10%, que se agitó con un agitador de alta velocidad durante media hora, siendo la cantidad del grafeno usado el 1% de la masa de la celulosa. Se prepararon y obtuvieron fibras de viscosa con grafeno a través de filtración y desburbujeo, seguido de hilatura, desulfurización, lavado con agua y secado. Específicamente, un baño de coagulación consistía en 105 g/l de ácido sulfúrico, 200 g/l de sulfato de sodio y 12 g/l de sulfato de cinc. Las

fibras de viscosa con grafeno obtenidas tenían una emisividad normal de infrarrojo lejano de 0,80 y una actividad antibacteriana y bacteriostática con una tasa de inhibición del 50% frente a *Staphylococcus aureus*.

5 Específicamente, los datos de prueba infrarrojos se sometieron a prueba por parte del China National Textiles Supervision Testing Center, según el método de prueba FZ/T64010-2000.

Los datos de prueba antibacteriana se sometieron a prueba por parte del China National Textiles Supervision Testing Center, según el método de prueba GB/T20944.3-2008.

10 En la presente invención, se ha utilizado grafeno preparado por el solicitante en la preparación de fibras de viscosa, que tiene propiedades de infrarrojo lejano y propiedades antibacterianas mejoradas significativamente de las fibras de viscosa comunes existentes, mientras que no se han observado efectos similares en la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1.- Un método para preparar una fibra de viscosa, caracterizado porque el método comprende:

5 añadir un grafeno con no más de 10 capas a una viscosa o un producto de viscosa semiacabado, siendo el grafeno añadido un grafeno no oxidado, preparándose el grafeno a través de un método que comprende:

1) hidrolizar zuros en una disolución acuosa ácida inorgánica para proporcionar lignocelulosas;

10 2) tratar las lignocelulosas con un agente de tratamiento a 70°C-180°C, para proporcionar celulosas porosas, siendo el agente de tratamiento usado un ácido, sulfito ácido o sulfito alcalino;

15 3) tratar las celulosas porosas con un catalizador seleccionado del grupo que consiste en cloruro férrico, cloruro ferroso, nitrato férrico, nitrato ferroso, sulfato férrico, sulfato ferroso, ferricianuro de potasio, ferrocianuro de potasio, trioxalato ferrato de potasio, cloruro de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto, acetato de cobalto, cloruro de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel y acetato de níquel, siendo una temperatura de procesamiento de 50°C-150°C;

20 4) en un entorno libre de oxígeno, poner las celulosas porosas obtenidas en la etapa anterior sucesivamente a 300°C-400°C, 800°C-900°C, 1100°C-1300°C, 300°C-400°C y 900°C-1000°C para aislamiento térmico para proporcionar un precursor de grafeno;

25 5) lavar el precursor de grafeno con álcali, ácido y agua respectivamente para proporcionar el grafeno de producto final.

2.- El método según la reivindicación 1, en el que la cantidad del grafeno usado es del 0,05-1,0% de la masa de α -celulosa en la viscosa.

30 3.- El método según la reivindicación 2, en el que la cantidad del grafeno es del 0,2-0,8% de la masa de α -celulosa en la viscosa.

35 4.- El método según la reivindicación 1, en el que en la etapa 2), se tratan las lignocelulosas con un agente de tratamiento a 100°C-120°C, y en el que el agente de tratamiento usado se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico, hidróxido de calcio, hidróxido de sodio, hidróxido de amonio o hidróxido de magnesio, sulfito de calcio, sulfito de magnesio, sulfito de sodio o sulfito de amonio.

40 5.- El método según la reivindicación 1, en el que la preparación de la viscosa comprende etapas de impregnación, compresión, trituración, envejecimiento, xantación, disolución, maduración, filtración y desburbujeo de una pulpa, introduciéndose el grafeno antes de la filtración.

6.- El método según la reivindicación 1, en el que la preparación de la viscosa comprende etapas de impregnación, compresión, trituración, envejecimiento, xantación, disolución, maduración, filtración y desburbujeo de una pulpa, introduciéndose el grafeno durante la etapa de disolución, y dispersándose el grafeno por adelantado en una disolución alcalina diluida que se usa para disolver xantatos de celulosa.