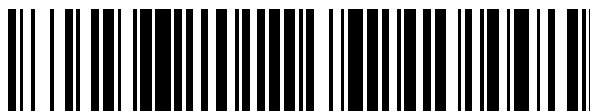


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 553 703**

51 Int. Cl.:

**C08B 1/08** (2006.01)

**C08B 11/00** (2006.01)

**C08B 11/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12779963 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2706072**

54 Título: **Método para producir celulosa alcalina**

30 Prioridad:

**02.05.2011 JP 2011103311**

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

**11.12.2015**

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)  
14-10 Nihonbashi-Kayabacho 1-chome Chuo-ku  
Tokyo 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**MIYOSHI, EISUKE;  
YOSHIDA, YUTAKA;  
MIYASATO, RYO;  
IMORI, YOICHIRO y  
NISHIOKA, TORU**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

**ES 2 553 703 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**

Método para producir celulosa alcalina

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir una celulosa alcalina y a un método para producir un éter de celulosa.

**10 Antecedentes de la técnica**

Un éter de celulosa se usa ampliamente como componente para composiciones de limpieza tales como un champú, un aclarado, un tratamiento y un acondicionador, así como un agente dispersante, un modificador, un floculante, etcétera. Una celulosa que es una materia prima para producir éter de celulosa es altamente cristalina con escasa reactividad, de modo que es necesario disminuir su cristalinidad y mejorar su reactividad en la producción del éter de celulosa.

Por consiguiente, en un método de producción del éter de celulosa usado generalmente, se activa una celulosa mediante un denominado proceso Alcell o un proceso de mercerización en el que una celulosa, una gran cantidad de agua y un gran exceso de un hidróxido de metal alcalino se mezclan como estado de suspensión de los mismos para formar una celulosa alcalina, que entonces se somete a una reacción de eterificación.

Sin embargo, en este método, se produce una gran cantidad de sal como subproducto a partir de este gran exceso del hidróxido de metal alcalino usado en el proceso Alcell; y por tanto, la carga de purificación para retirar esta sal producida como subproducto se convierte en un problema. Por consiguiente, se han propuesto métodos para producir una celulosa alcalina o un derivado de celulosa con los que se tiene como objetivo reducir la cantidad del hidróxido de metal alcalino.

Por ejemplo, en el documento de patente 1, se divulga un método para producir una celulosa alcalina en el que se suministra una disolución de hidróxido sodio que tiene una concentración comparativamente alta del 30 al 70% rociándola como una neblina a una pulpa que tiene el tamaño de 60 a 80 de malla, efectuando de ese modo el mezclado y la reacción de los mismos.

En el documento de patente 2, se divulga un método para producir una celulosa alcalina en el que se realiza de manera eficaz una sustitución alcalina mediante un tratamiento mecánico en presencia de un compuesto básico y agua, teniendo de ese modo el grupo sustituyente dispersado uniformemente.

En el documento de patente 3, se divulga un método para producir un derivado de celulosa en el que se hace reaccionar una celulosa en polvo con baja cristalinidad con glicidol en presencia de un catalizador.

En el documento de patente 4, se divulga un método para producir una celulosa cationizada en el que se hace reaccionar una celulosa en polvo con baja cristalinidad con una sal de glicidiltrialquilamonio en presencia de un catalizador.

En el documento de patente 5, se divulga un método para producir una hidroxialquilalquilcelulosa, en el que se trata una pulpa con un hidróxido de metal alcalino después de que la pulpa se pulverice finamente, y luego se hace reaccionar con un óxido de alquileo y un alquilo halogenado.

Documento de patente 1: Publicación de solicitud de patente japonesa n.º S38-4800

Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2011-37924

Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2009-114375

Documento de patente 4: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2009-102587

Documento de patente 5: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2009-522394

El documento EP 2 210 905 A1 se refiere a un procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa tal como carboximetilcelulosa e hidroxietilcelulosa en el que se hace reaccionar una celulosa pulverulenta de baja cristalinidad que tiene una cristalinidad del 50% o menos con un compuesto de organohaluro tal como etilen-clorohidrina, un ácido monohaloacético y una sal del ácido monohaloacético en presencia de una base.

El documento EP 2 204 386 A1 se refiere a un procedimiento para producir un derivado de éter de celulosa de manera eficaz y conveniente desde el punto de vista industrial haciendo reaccionar una celulosa pulverulenta de baja cristalinidad con un epoxicompuesto en presencia de un catalizador.

**Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a los siguientes (A) y (B).

(A) Un método para producir una celulosa alcalina que comprende las siguientes etapa 1 y etapa 2.

Etapa 1: Una materia prima que contiene celulosa (I) se trata mediante una máquina de pulverización obteniendo de ese modo una materia prima que contiene celulosa (II) que contiene una celulosa que tiene una cristalinidad en el intervalo del 10 al 55%.

Etapa 2: La materia prima que contiene celulosa (II) obtenida en la etapa 1 se añade mediante un compuesto básico, estando la cantidad del mismo en el intervalo de 0,6 a 1,5 mol con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa que constituye dicha celulosa así como mediante agua, estando la cantidad de la misma en el intervalo del 20 al 100% en masa con relación a dicha celulosa obteniendo de ese modo una celulosa alcalina.

(B) Un método para producir un éter de celulosa que comprende: producir una celulosa alcalina mediante el método de producción según (A) y hacer reaccionar la celulosa alcalina con un agente de eterificación.

**Breve descripción del dibujo**

La figura 1 muestra un dibujo esquemático de una parte de reactor del aparato de reacción del tipo de mezcladora horizontal con cinta helicoidal usado en la leyenda 16.

**Modo para llevar a cabo la invención**

El método del documento de patente 1 intenta reducir la cantidad de un gran exceso de un hidróxido de metal alcalino usado en el proceso Alcell; pero su efecto es insuficiente.

En los métodos de los documentos de patente 2, 3 y 4, aunque la cantidad de uso de un hidróxido de metal podría reducirse durante el proceso Alcell, resultó evidente que existe un problema de disminución en el grado de polimerización de la celulosa durante el tiempo de relajación de la estructura cristalina de la celulosa.

En el método del documento de patente 5, el objetivo del mismo es producir un derivado de celulosa sin producir muchos desechos; pero la reducción de la cantidad de un hidróxido de metal alcalino usado durante el proceso Alcell es insuficiente.

La presente invención se refiere a un método para producir una celulosa alcalina con una pequeña disminución en el grado de polimerización de la celulosa así como con una pequeña cantidad de uso de una base, y a un método para producir un éter de celulosa usando la celulosa alcalina así obtenida.

Es decir, la presente invención se refiere a los siguientes (A) y (B).

(A) Un método para producir una celulosa alcalina que comprende las siguientes etapa 1 y etapa 2.

Etapa 1: Una materia prima que contiene celulosa (I) se trata mediante una máquina de pulverización obteniendo de ese modo una materia prima que contiene celulosa (II) que contiene una celulosa que tiene una cristalinidad en el intervalo del 10 al 55%.

Etapa 2: La materia prima que contiene celulosa (II) obtenida en la etapa 1 se añade mediante un compuesto básico, estando la cantidad del mismo en el intervalo de 0,6 a 1,5 mol con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa que constituye dicha celulosa así como mediante agua, estando la cantidad de la misma en el intervalo del 20 al 100% en masa con relación a dicha celulosa obteniendo de ese modo una celulosa alcalina.

(B) Un método para producir un éter de celulosa que comprende: producir una celulosa alcalina mediante el método de producción según (A) y hacer reaccionar la celulosa alcalina con un agente de eterificación.

Según el método para producir una celulosa alcalina de la presente invención, puede producirse de manera eficaz una celulosa alcalina usando la cantidad reducida de un compuesto básico mientras se suprime la disminución en el grado de polimerización de la celulosa. Además, puede producirse de manera eficaz un éter de celulosa usando la celulosa alcalina así obtenida.

Método para producir la celulosa alcalina

El método para producir la celulosa alcalina de la presente invención comprende las siguientes etapa 1 y etapa 2.

Etapa 1: Una materia prima que contiene celulosa (I) se trata mediante una máquina de pulverización obteniendo de ese modo una materia prima que contiene celulosa (II) que contiene una celulosa que tiene una cristalinidad en el intervalo del 10 al 55%.

5 Etapa 2: La materia prima que contiene celulosa (II) obtenida en la etapa 1 se añade mediante un compuesto básico, estando la cantidad del mismo en el intervalo de 0,6 a 1,5 mol con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa que constituye dicha celulosa así como mediante agua, estando la cantidad de la misma en el intervalo del 20 al 100% en masa con relación a dicha celulosa obteniendo de ese modo una celulosa alcalina.

10 A continuación en el presente documento, se explicarán en detalle cada etapa, las materias primas que han de usarse, etcétera.

#### Etapa 1

15 En la etapa 1, una materia prima que contiene celulosa (I) se trata mediante una máquina de pulverización obteniendo de ese modo una materia prima que contiene celulosa (II) que contiene una celulosa que tiene una cristalinidad en el intervalo del 10 al 55%.

#### Materia prima que contiene celulosa (I):

20 La materia prima que contiene celulosa (I) usada en la presente invención contiene una  $\alpha$ -celulosa, siendo la cantidad de la misma en dicha materia prima (I) preferiblemente del 20% o más en masa, más preferiblemente del 40% o más en masa, todavía más preferiblemente del 60% o más en masa, o aún todavía más preferiblemente del 75% o más en masa. El límite superior del contenido de  $\alpha$ -celulosa es del 100% en masa. Mientras tanto, el  
25 contenido de  $\alpha$ -celulosa puede obtenerse mediante la siguiente ecuación de cálculo (1) usando los valores solubles en álcali S10 (20°C) y S18 (20°C) obtenidos mediante la norma ISO 692.

$$\text{Contenido de } \alpha\text{-celulosa} = 100 - (S18+S10)/2 \quad (1)$$

30 En el caso de una pulpa, el contenido de  $\alpha$ -celulosa está generalmente en el intervalo del 75 al 99% en masa, siendo el resto, además de agua, cantidades muy pequeñas de una celulosa de un bajo grado de polimerización, una hemicelulosa, una lignina, etcétera. El contenido de la celulosa de un bajo grado de polimerización es muy pequeño en una pulpa disponible comercialmente que se obtiene mediante digestión y blanqueo del material de  
35 madera; y por tanto puede suponerse que, en la pulpa, el contenido de celulosa es casi igual al contenido de  $\alpha$ -celulosa.

El grado de polimerización promedio de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (I) (a continuación en el presente documento esta celulosa se denomina a veces "celulosa de materia prima (I)") no influye en el método de producción de la presente invención; y por tanto, no está particularmente restringido. Sin embargo, la  
40 característica del método de producción de la presente invención reside en que la disminución en el grado de polimerización durante el tiempo de producción de la celulosa alcalina es pequeña, de modo que el método de producción de la presente invención expresa un efecto innegable especialmente cuando se desea una celulosa alcalina o un éter de celulosa que tiene un alto grado de polimerización promedio.

45 En vista de este punto, el grado de polimerización promedio de la celulosa de materia prima (I) es preferiblemente de 100 o más, y en vista de la facilidad en su disponibilidad preferiblemente de 10000 o menos. El grado de polimerización promedio de la celulosa de materia prima (I) está más preferiblemente en el intervalo de 200 a 5000, todavía más preferiblemente en el intervalo de 500 a 3000, o aún todavía más preferiblemente en el intervalo de 1000 a 2000.

50 En la presente invención, el grado de polimerización promedio significa el grado de polimerización promedio en viscosidad medido mediante el método de cobre-amoniaco; y específicamente, se calcula según el método que se describe en los ejemplos.

55 La celulosa se compone de la parte cristalina y la parte amorfa, en la que la proporción de la parte cristalina en la celulosa de materia prima (I), es decir, la cristalinidad, no está particularmente restringida. Sin embargo, el tratamiento de reducción de la cristalinidad de la celulosa está acompañado habitualmente por una disminución en el grado de polimerización como consecuencia de rotura de la cadena de la celulosa. Para obtener la celulosa alcalina o el éter de celulosa que tiene un alto grado de polimerización promedio tal como se mencionó anteriormente, la  
60 materia prima que contiene celulosa que contiene la celulosa que tiene el grado de polimerización menos disminuido, es decir, que no se ha sometido al procedimiento de reducción de la cristalinidad o, si se ha sometido al tratamiento de reducción, el tiempo del mismo ha sido corto, en otras palabras, se usa preferiblemente la materia prima que contiene celulosa que contiene la celulosa que tiene una alta cristalinidad. Por otro lado, la materia prima que contiene celulosa que tiene una cristalinidad extremadamente alta de más del 95% no está fácilmente  
65 disponible. Por consiguiente, la cristalinidad de la celulosa de materia prima (I) está preferiblemente en el intervalo

del 10 al 95%, más preferiblemente en el intervalo del 20 al 95%, todavía más preferiblemente en el intervalo del 50 al 90%, o incluso todavía más preferiblemente en el intervalo del 60 al 80%.

5 En la presente invención, la cristalinidad de la celulosa significa la cristalinidad derivada de la estructura cristalina de tipo I de la celulosa de materia prima (I); y se obtiene mediante la siguiente ecuación de cálculo (2) a partir del resultado de la medición de difracción de rayos X en cristal.

$$\text{Cristalinidad (\%)} = \{(I_{22,6} - I_{18,5})/I_{22,6}\} \times 100 \quad (2)$$

10 (En la ecuación,  $I_{22,6}$  muestra la intensidad de difracción en el plano de red (plano 002) del cristal de tipo I de celulosa en la difracción de rayos X (ángulo de difracción  $2\theta = 22,6^\circ$ ), e  $I_{18,5}$  muestra la intensidad de difracción de la parte amorfa (ángulo de difracción  $2\theta = 18,5^\circ$ ).

15 También existe un poco de la parte amorfa en la celulosa en polvo o pulpa disponible comercialmente; y por tanto, la cristalinidad de las mismas según la ecuación de cálculo (2) está en el intervalo de aproximadamente el 60% a aproximadamente el 80%.

20 La clase de la materia prima que contiene celulosa (I) no está particularmente restringida. Un ejemplo ilustrativo de la misma incluye diversas astillas de madera; pulpas tales como una pulpa de madera producida a partir de un material de madera y una pulpa de borra de algodón obtenida a partir de fibras alrededor de las semillas de algodón; papeles tales como un periódico, una caja de cartón, una revista y un papel de alta calidad; un tallo y una hoja de plantas tales como paja de arroz y tallo de maíz; y cáscaras de plantas tales como cascarilla de arroz, cáscara de palma y cáscara de coco. Entre las mismas, se prefiere una pulpa en vista de la pureza de la celulosa, el grado de polimerización y la fácil disponibilidad.

25 La forma de la materia prima que contiene celulosa (I) no está particularmente restringida siempre que no haya ningún problema al cargarla en el aparato para llevar a cabo el tratamiento mediante una máquina de pulverización (esto se mencionará más adelante); pero desde el punto de vista operativo, se prefieren la materia prima que contiene celulosa en forma de hoja, la materia prima que contiene celulosa en forma de microgránulo o astilla obtenidos mediante corte o pulverización de manera gruesa de la materia prima que contiene celulosa en forma de hoja, y la materia prima que contiene celulosa en forma de polvo obtenida mediante pulverización fina. Entre las mismas, se prefiere la materia prima que contiene celulosa en forma de astilla en vista del uso de la materia prima de celulosa que tiene un mayor grado de polimerización así como debido al fácil funcionamiento de la misma.

35 La materia prima que contiene celulosa en forma de astilla puede obtenerse usando una desmenuzadora (tal como MSX2000-IVP440F (nombre comercial) fabricada por MEIKO SHOKAI CO., LTD.) o una granuladora de hojas (tal como SGG-220 (nombre comercial) fabricada por HORAI CO, LTD.)

40 El tamaño de las astillas de la materia prima que contiene celulosa en forma de astilla está preferiblemente en el intervalo de 0,6 a 100 mm cuadrados, más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 30 mm cuadrados, o todavía más preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 mm cuadrados, en vista de un tratamiento más eficaz de las astillas mediante una máquina de pulverización. Mediante el corte o la pulverización gruesa de la materia prima que contiene celulosa en forma de astilla hasta el tamaño dentro del intervalo tal como se mencionó anteriormente, puede realizarse de manera eficaz la operación de secado que puede realizarse como necesaria, y además, puede reducirse la carga durante el tratamiento mediante una máquina de pulverización.

45 El contenido de agua en la materia prima que contiene celulosa (I) es preferiblemente del 10% o menos en masa con relación a la celulosa de materia prima (I) desde el punto de vista de la eficacia de reducción de la cristalinidad durante el tratamiento mediante una máquina de pulverización que se mencionará más adelante. Desde este punto de vista, el contenido de agua en la materia prima que contiene celulosa (I) es preferiblemente del 7% o menos en masa, o más preferiblemente del 5% o menos en masa, con relación a la celulosa de materia prima (I). El límite inferior del contenido de agua es del 0% en masa con relación a la celulosa de materia prima (I); sin embargo, debido a que es difícil lograr el contenido de agua del 0% en masa en la materia prima que contiene celulosa, el contenido de agua en la misma es preferiblemente del 0,01% o más en masa, más preferiblemente del 0,1% o más en masa, o todavía más preferiblemente del 0,5% o más en masa, con relación a la celulosa de materia prima (I). Además, en vista de lo mencionado anteriormente, el contenido de agua en la materia prima que contiene celulosa (I) está preferiblemente en el intervalo del 0,01 al 10% en masa, más preferiblemente en el intervalo del 0,1 al 7% en masa, o todavía más preferiblemente en el intervalo del 0,5 al 5% en masa, con relación a la celulosa de materia prima (I). Si el contenido de agua en la materia prima que contiene celulosa (I) es mayor que el intervalo anterior, se prefiere ajustar el contenido de agua dentro del intervalo anterior del contenido de agua llevando a cabo una operación de secado conocida hasta la fecha antes del tratamiento mediante una máquina de pulverización.

50 El contenido de agua en la materia prima que contiene celulosa puede medirse usando una balanza de determinación de humedad por infrarrojos disponible comercialmente y, específicamente, la medición del mismo puede realizarse mediante el método descrito en los ejemplos.

65

Tratamiento mediante una máquina de pulverización:

En la presente invención, el tratamiento mediante una máquina de pulverización significa el tratamiento mediante el cual se reduce la cristalinidad de la celulosa de materia prima (I) por medio de un impacto, un deslizamiento, una cizalladura o una presión usando una máquina de pulverización; y esto se distingue del tratamiento químico para reducir la cristalinidad tal como disolución o hinchamiento mediante un disolvente o similar y el proceso Alcell mediante la adición de un compuesto básico. Sin embargo, esto no excluye el efecto de reducir la cristalinidad de la celulosa mediante calor, sonido, y similares acompañado por el tratamiento de pulverización para reducir la cristalinidad; y por tanto, esto incluye el caso en que la cristalinidad de la celulosa se ve influida por estos efectos de calor, sonido, y similares, además de una fuerza mecánica principal.

Un ejemplo específico de la máquina de pulverización usada en el tratamiento mediante una máquina de pulverización incluye molinos de cilindros tales como un molino de cilindros de compresión a alta presión y un molino de rotación de cilindros; molinos de rodillos verticales tales como un molino de rodillos anulares, un molino de rodillos y guías y un molino de bolas y guías; molinos de medio dirigido por recipiente tales como un molino de bolas rodantes, un molino de bolas vibratorio, un molino de barras vibratorio, un molino de tubo vibratorio, un molino de bolas planetario y un molino de fluidización de manera centrífuga; molinos de agitación de medio tales como una máquina de pulverización de torre, un molino de tanque con agitación, un molino de tanque con flujo directo y un molino anular; molinos de cizalladura por compresión tales como un molino de rodillos centrífugo de alta velocidad y un molino Angmill; y un molino de piedra y un molino Masscolloider. Entre los mismos, en vista de la productividad así como de la eficacia de reducción de la cristalinidad de la celulosa de materia prima (I), se prefieren molinos de medio dirigido por recipiente y molinos de agitación de medio; se prefieren especialmente molinos de medio dirigido por recipiente; se prefieren todavía más molinos vibratorios tales como un molino de bolas vibratorio, un molino de barras vibratorio y un molino de tubo vibratorio; y se prefiere aún todavía más un molino de barras vibratorio.

En cuanto al método para tratamiento mediante una máquina de pulverización, puede realizarse la pulverización mediante cualquiera de un método discontinuo y un método continuo.

El material del aparato y/o el medio usado en el tratamiento mediante una máquina de pulverización no está particularmente restringido; y un ejemplo ilustrativo del mismo incluye hierro, acero inoxidable, alúmina, zircona, carburo de silicio, nitruro de silicio y vidrio. Desde el punto de vista de la eficacia de reducción de la cristalinidad, se prefieren hierro, acero inoxidable, zircona, carburo de silicio y nitruro de silicio; y en vista de la aplicabilidad industrial, se prefieren más el hierro y acero inoxidable.

Desde el punto de vista de la eficacia de reducción de la cristalinidad, cuando el aparato es un molino vibratorio en el que el medio del mismo es una barra, el diámetro exterior de la barra está preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 100 mm, o más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 50 mm. Si el tamaño de la barra está dentro del intervalo anterior, puede realizarse de manera eficaz la reducción de la cristalinidad hasta valor pretendido; y además, no se teme la contaminación de la celulosa como consecuencia del mezclado de desconchado y similares de la barra.

El intervalo preferido de la proporción de llenado de la barra es diferente dependiendo de la clase de molino vibratorio, pero está preferiblemente en el intervalo del 10 al 97%, o más preferiblemente en el intervalo del 15 al 95%. Si la proporción de llenado es dentro de este intervalo, aumenta la frecuencia de contacto de la materia prima que contiene celulosa (I) con la barra, y además, puede potenciarse la eficacia de reducción de la cristalinidad sin entorpecer el movimiento del medio. En este caso, la proporción de llenado significa un volumen aparente de la barra con relación al volumen de la parte en agitación del recipiente en el molino vibratorio.

El tratamiento mediante una máquina de pulverización se lleva a cabo hasta que la cristalinidad de la celulosa de materia prima (I) alcanza el intervalo del 10 al 55%. Debido a este tratamiento mediante una máquina de pulverización, puede obtenerse la materia prima que contiene celulosa (II) que contiene la celulosa cuya cristalinidad está en el intervalo del 10 al 55% (a continuación en el presente documento, esta se denomina a veces simplemente "materia prima que contiene celulosa (II)").

Si la cristalinidad de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (II) (a continuación en el presente documento, esta celulosa se denomina a veces "celulosa de materia prima (II)") es del 55% o menos, puede producirse la celulosa alcalina con alto rendimiento aunque la cantidad de uso de un compuesto básico usado en la etapa 2 esté tan sólo en el intervalo de 0,6 a 1,5 mol con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa (a continuación en el presente documento, esta unidad se denomina a veces "AGU") que constituye el esqueleto de celulosa de la celulosa de materia prima (II) usada en la etapa 2. Desde este punto de vista, la cristalinidad de la celulosa de materia prima (II) después del tratamiento mediante una máquina de pulverización es preferiblemente del 52% o menos, más preferiblemente del 50% o menos, todavía más preferiblemente del 40% o menos, o aún todavía más preferiblemente del 30% o menos. Por otro lado, si la cristalinidad es del 10% o más, la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima (II) a partir de la celulosa de materia prima (I) es pequeña. Desde este punto de vista, la cristalinidad de la celulosa de materia prima (II) después del tratamiento mediante una máquina de pulverización es preferiblemente del 11% o más, más preferiblemente del 12% o más, o todavía más preferiblemente del 15% o más. Para obtener la celulosa alcalina que tiene un alto grado de polimerización con alto

rendimiento mediante la reducción de la cantidad de uso de un compuesto básico, la cristalinidad de la celulosa de materia prima (II) está preferiblemente en el intervalo del 10 al 52%, más preferiblemente en el intervalo del 10 al 50%, todavía más preferiblemente en el intervalo del 11 al 40%, aún todavía más preferiblemente en el intervalo del 12 al 40%, o incluso aún todavía más preferiblemente en el intervalo del 15 al 30%.

5 Mientras tanto, la cantidad de la celulosa no cambia sustancialmente antes y después del tratamiento mediante una máquina de pulverización; y por tanto, la cantidad de la celulosa de materia prima (I) es aproximadamente igual que la cantidad de la celulosa de materia prima (II) en la etapa 1.

10 La temperatura durante el tratamiento mediante una máquina de pulverización no está particularmente restringida; pero en vista del coste operativo y la supresión de la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima (I), la temperatura está preferiblemente en el intervalo de -100 a 200°C, más preferiblemente en el intervalo de 0 a 100°C, o todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 70°C.

15 El tiempo para el tratamiento mediante una máquina de pulverización puede ajustarse de manera apropiada de manera que la cristalinidad de la celulosa de materia prima (II) puede llegar a ser del valor pretendido. El tiempo para el tratamiento mediante una máquina de pulverización es diferente dependiendo de la máquina de pulverización usada, la cantidad de energía usada, etcétera; pero el tiempo está habitualmente en el intervalo de 1 minuto a 12 horas. En vista de reducir la cantidad de la cristalinidad de la celulosa de materia prima (I) así como la supresión de la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima (I), el tiempo está preferiblemente en el intervalo de 5 minutos a 3 horas, más preferiblemente en el intervalo de 8 minutos a 1 hora, o todavía más preferiblemente en el intervalo de 10 a 30 minutos.

25 Durante el tratamiento mediante una máquina de pulverización, el tratamiento se lleva a cabo preferiblemente bajo una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno según sea apropiado en vista de evitar la coloración y la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima (I).

## Etapa 2

30 En la etapa 2, la materia prima que contiene celulosa (II) obtenida en la etapa 1 se añade mediante un compuesto básico, estando la cantidad del mismo en el intervalo de 0,6 a 1,5 mol con relación a 1 mol de AGU que constituye la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (II) (a continuación en el presente documento, esta unidad se denomina a veces "AGU de la celulosa de materia prima (II)") así como mediante agua, estando la cantidad de la misma en el intervalo del 20 al 100% en masa con relación a dicha celulosa obteniendo de ese modo una celulosa alcalina.

### Compuesto básico:

40 Un ejemplo ilustrativo del compuesto básico usado en la etapa 2 incluye hidróxidos de metal alcalino tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio e hidróxido de litio; hidróxidos de metal alcalinotérreo tales como hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio; y aminas terciarias tales como trimetilamina y trietilamina. Entre los mismos, se prefieren hidróxidos de metal alcalino o hidróxidos de metal alcalinotérreo; se prefieren más hidróxidos de metal alcalino; y se prefieren todavía más hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Estos compuestos básicos pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más clases de los mismos.

45 La cantidad del compuesto básico que ha de añadirse en la etapa 2 está en el intervalo de 0,6 a 1,5 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II). Cuando la cantidad de adición del compuesto básico es de 0,6 o más en mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II), puede producirse la celulosa alcalina con alto rendimiento, y puede producirse una mezcla que contiene la celulosa alcalina que tiene alto índice de conversión en la celulosa alcalina (este índice se explicará más adelante). Debido a esto, la cantidad del compuesto básico durante la pulverización es preferiblemente de 0,7 o más en mol, o más preferiblemente de 0,8 o más en mol, con relación a 1 mol de la AGU de la celulosa de materia prima. Cuando la cantidad de adición del compuesto básico es de 1,5 o menos en mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II), el rendimiento de la reacción (basándose en un agente de eterificación) durante la reacción mencionada más adelante entre la celulosa alcalina y un agente de eterificación (a continuación en el presente documento esta reacción se denomina a veces "reacción de eterificación") es alto; y además, la cantidad de la sal formada es pequeña aunque se realice una neutralización después de completarse la reacción, de modo que puede omitirse una etapa de purificación, o puede reducirse la carga de purificación aunque se realice purificación. Desde este punto de vista, la cantidad del compuesto básico durante la pulverización es preferiblemente de 1,3 o menos en mol, o más preferiblemente de 1,2

50 o menos en mol, con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima. Desde el punto de vista mencionado anteriormente, la cantidad del compuesto básico que ha de añadirse está preferiblemente en el intervalo de 0,7 a 1,3 mol, o más preferiblemente en el intervalo de 0,8 a 1,2 mol, con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II).

65 El método para añadir el compuesto básico no está particularmente restringido; y por tanto, puede añadirse o bien todo de una vez o bien mediante una adición dividida. En el caso de que el compuesto básico se añada todo de una

vez, para dispersar uniformemente el compuesto básico en la materia prima que contiene celulosa (II), se prefiere añadir el compuesto básico en la materia prima que contiene celulosa (II) o en una mezcla de agua y la materia prima que contiene celulosa (II) seguido por agitación y mezclado de la mezcla resultante, o añadir y mezclar el compuesto básico en la materia prima que contiene celulosa (II) o en una mezcla de agua y la materia prima que contiene celulosa (II) mientras se agitan.

El aparato en el que se llevan a cabo la agitación y el mezclado no está particularmente restringido siempre que el compuesto básico pueda dispersarse en la materia prima que contiene celulosa (II). Un ejemplo ilustrativo del aparato incluye una mezcladora horizontal de cinta helicoidal, una mezcladora del tipo de pudelado y una mezcladora del tipo de husillo planetario cónico; y una amasadora para amasar polvos, una sustancia altamente viscosa, una resina, etcétera. Entre los mismos, se prefiere una mezcladora de pudelado de un tipo de eje horizontal; específicamente se prefieren especialmente la mezcladora Loedige, que es una mezcladora de pudelado de un tipo de eje horizontal que tiene una cuchilla cortadora (esta es una mezcladora que tiene una pala en forma de arado característica que puede unirse con una cuchilla cortadora) y una mezcladora de reja (esta es una mezcladora que tiene dos funciones, es decir, mezclado de dispersión flotante mediante una cuchilla de pala que tiene una forma única y dispersión por cizalladura a alta velocidad mediante cuchillas cortadoras de múltiples fase).

La forma del compuesto básico durante el tiempo de adición del compuesto básico no está particularmente restringida; pero en el caso de que el compuesto básico se añada en estado sólido, el compuesto básico está más preferiblemente en forma de polvo para dispersar uniformemente el compuesto básico en la materia prima que contiene celulosa (II).

En el caso de que el compuesto básico esté en forma de polvo, la mediana del diámetro del mismo está preferiblemente en el intervalo del 10 al 150  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente en el intervalo de 20 a 100  $\mu\text{m}$ , o todavía más preferiblemente en el intervalo de 50 a 80  $\mu\text{m}$ .

La mediana del diámetro del compuesto básico en forma de polvo puede medirse mediante el método descrito en los ejemplos.

En cuanto al compuesto básico en forma de polvo, puede usarse un compuesto básico en forma de polvo disponible comercialmente que tiene la mediana del diámetro anterior tal cual, o puede usarse un compuesto básico en forma de microgránulo que tiene la mediana del diámetro del mismo ajustada dentro del intervalo anterior mediante pulverización con un método conocido hasta la fecha.

Agua:

La cantidad de agua que ha de añadirse en la etapa 2 está en el intervalo del 20 al 100% en masa con relación a la celulosa de materia prima (II).

Cuando la cantidad de agua que ha de añadirse es del 20% o más en masa con relación a la celulosa de materia prima (II), puede producirse la celulosa alcalina con un alto rendimiento; y por tanto, puede producirse una mezcla que contiene la celulosa alcalina que tiene un alto índice de conversión en la celulosa alcalina (este índice se mencionará más adelante). Desde este punto de vista, la cantidad de agua que ha de añadirse en la etapa 2 es preferiblemente del 25% o más en masa, o más preferiblemente del 30% o más en masa. Por otro lado, cuando la cantidad de agua que ha de añadirse es del 100% o menos en masa con relación a la celulosa de materia prima (II), puede obtenerse un éter de celulosa con un alto rendimiento (basándose en un agente de eterificación) mediante una reacción de eterificación. Desde este punto de vista, la cantidad de agua que ha de añadirse en la etapa 2 es preferiblemente del 70% o menos en masa, más preferiblemente del 60% o menos en masa, o todavía más preferiblemente del 50% o menos en masa. En vista del rendimiento en la reacción de eterificación y para potenciar el índice de conversión en la celulosa alcalina, la cantidad de agua que ha de añadirse está preferiblemente en el intervalo del 25 al 70% en masa, más preferiblemente en el intervalo del 30 al 60% en masa, o todavía más preferiblemente en el intervalo del 30 al 50% en masa, con relación a la celulosa de materia prima (II).

Para dispersar uniformemente agua en la materia prima que contiene celulosa (II), se prefiere (1) añadir agua a la materia prima que contiene celulosa (II) o a una mezcla del compuesto básico y la materia prima que contiene celulosa (II) seguido por agitación y mezclado de la mezcla resultante, o (2) añadir y mezclar agua en la materia prima que contiene celulosa (II) o en una mezcla del compuesto básico y la materia prima que contiene celulosa (II) mientras se agitan.

El aparato para llevar a cabo la agitación y el mezclado no está particularmente restringido siempre que el aparato pueda mezclar agua con la materia prima que contiene celulosa (II). Los ejemplos específicos del mismo son iguales que los descritos en los párrafos para la agitación y el mezclado del compuesto básico.

En cuanto al método para la adición de agua, no hay ninguna restricción particular; y por tanto, puede añadirse agua o bien todo de una vez o bien mediante una adición dividida. Se añade agua preferiblemente mediante rociado.



El orden de adición del compuesto básico y agua no está restringido; y por tanto, puede usarse cualquiera de los siguientes métodos: (i) se añade agua después de la adición del compuesto básico; (ii) se añade el compuesto básico después de la adición de agua; (iii) se añaden el compuesto básico y agua al mismo tiempo; (iv) se disuelve el compuesto básico en agua, y luego se añade en forma de una disolución acuosa. Entre estos métodos, en vista de la tasa de producción de la celulosa alcalina, se prefiere cualquiera de (i) a (iii), o se prefiere más el método de (i). En vista del funcionamiento para producción, se prefiere el método de (iv). En el caso del método de (iv), el agua que va a usarse para la disolución del compuesto básico puede ser completamente el agua que ha de añadirse en la etapa 2 o una parte de la misma. En el caso de que el agua que va a usarse para la disolución del compuesto básico sea parte del agua que ha de añadirse en la etapa 2, la disolución acuosa de compuesto básico y el resto del agua pueden añadirse en cualquier orden, o pueden añadirse simultáneamente.

Envejecimiento:

En la presente invención, para facilitar la tasa de producción de la celulosa alcalina, se prefiere para llevar a cabo envejecimiento después de la adición del compuesto básico y agua a la materia prima que contiene celulosa (II). En la presente invención, envejecimiento significa que se permite que la materia prima que contiene celulosa (II) después de la adición del compuesto básico y agua estén en reposo a una determinada temperatura durante un periodo de tiempo prescrito con o sin agitación.

La temperatura para el envejecimiento es preferiblemente de 35°C o más, más preferiblemente de 38°C o más, todavía más preferiblemente de 40°C o más, o aún todavía más preferiblemente de 50°C o más, en vista de la tasa de producción de la celulosa alcalina. Por otro lado, la temperatura para el envejecimiento es preferiblemente de 90°C o menos, más preferiblemente de 80°C o menos, todavía más preferiblemente de 75°C o menos, o aún todavía más preferiblemente de 70°C o menos, para suprimir la disminución en el grado de polimerización de la celulosa alcalina. En vista de la tasa de producción de la celulosa alcalina así como para mantener el grado de polimerización, la temperatura para el envejecimiento está preferiblemente en el intervalo de 35 a 90°C, más preferiblemente en el intervalo de 38 a 80°C, todavía más preferiblemente en el intervalo de 40 a 75°C, o aún todavía más preferiblemente en el intervalo de 50 a 70°C.

En cuanto al aparato para el envejecimiento, no hay ninguna restricción particular. Los ejemplos específicos del mismo son iguales que los descritos en los párrafos para la agitación y el mezclado del compuesto básico. En vista de un funcionamiento conveniente, el envejecimiento se lleva a cabo preferiblemente en el mismo aparato que el aparato en el que se añaden el compuesto básico y agua a la materia prima que contiene celulosa (II) seguido por agitación y mezclado de la mezcla resultante.

El tiempo para el envejecimiento puede cambiarse de manera apropiada según la tasa de conversión en la celulosa alcalina, debido a que esta tasa cambia dependiendo de la temperatura para el envejecimiento, la cristalinidad de la celulosa de materia prima (II), etcétera. Habitualmente, el aumento en el índice de conversión en la celulosa alcalina alcanza la saturación en el plazo de 24 horas incluso a temperatura ambiente. Por consiguiente, en vista de la productividad, el tiempo para el envejecimiento, si se lleva a cabo, es habitualmente de 24 horas o menos, preferiblemente de 12 horas o menos, más preferiblemente de 6 horas o menos, o todavía más preferiblemente de 3 horas o menos. Para producir la celulosa alcalina en forma de polvo que tiene un alto índice de conversión en la celulosa alcalina con alto rendimiento (este índice se mencionará más adelante), el tiempo para el envejecimiento, si se lleva a cabo, es de 0,1 horas o más, preferiblemente de 0,2 de horas o más, más preferiblemente de 0,5 horas o más, o todavía más preferiblemente de 1 hora o más. En vista de lo anterior, el tiempo para el envejecimiento, si se lleva a cabo, está habitualmente en el intervalo de 0,1 a 24 horas; y en vista de la productividad así como para convertir de manera adecuada en la celulosa alcalina, el tiempo está preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 12 horas, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 6 horas, o todavía más preferiblemente en el intervalo de 1 a 3 horas.

La adición del compuesto básico, la adición de agua y el envejecimiento tal como se mencionó anteriormente se llevan a cabo preferiblemente bajo una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno si es necesario para evitar la coloración de la celulosa alcalina que va a producirse y evitar la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima (II) así como la celulosa alcalina que va a producirse.

Celulosa alcalina:

En la etapa 2 mencionada anteriormente, se obtiene una mezcla que contiene la celulosa alcalina; y esta mezcla puede usarse, sin realizar o realizando purificación según sea necesario mediante un método conocido hasta la fecha, como materia prima para diversos derivados de celulosa que van a obtenerse mediante la reacción con la celulosa alcalina.

La conversión de la celulosa de materia prima (II) en la celulosa alcalina en la etapa 2 puede observarse mediante la medición de difracción de rayos X en cristal.

En la mezcla obtenida después de la adición del compuesto básico y agua a la materia prima que contiene celulosa

(II) (a continuación en el presente documento, esta mezcla se denomina a veces “mezcla de celulosa alcalina”), existe la celulosa alcalina y la celulosa de materia prima (II) no convertida en la celulosa alcalina. Por consiguiente, en la presente invención, la razón de la celulosa alcalina con respecto a la celulosa de materia prima (II) se expresa de manera conveniente mediante el índice de conversión en la celulosa alcalina obtenido mediante la siguiente ecuación de cálculo (3) a partir del resultado de la medición de difracción de rayos X en cristal de la mezcla de celulosa alcalina.

$$\text{Índice de conversión en celulosa alcalina} = 2,2805 \times \{ I_{20,8} + I_{22,6} / ( I_{20,8} ) \} - 0,54052 \quad (3)$$

(En la ecuación,  $I_{22,6}$  muestra la intensidad de difracción en el plano de red cristalina (plano 002) del cristal de tipo I de celulosa en la difracción de rayos X (ángulo de difracción  $2\theta = 22,6^\circ$ ) de la celulosa de materia prima (II), e  $I_{20,8}$  muestra la intensidad de difracción de la celulosa alcalina (ángulo de difracción  $2\theta = 20,8^\circ$ )).

El índice de conversión en la celulosa alcalina de la mezcla de celulosa alcalina es un número en el intervalo de 0 a 1, en el que este índice aumenta con el aumento de la proporción de la celulosa alcalina.

Según el método de producción de la presente invención, la mezcla de celulosa alcalina que tiene un alto índice de conversión en la celulosa alcalina puede obtenerse mientras se suprime la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima (II).

Cuanto mayor es el índice de conversión en la celulosa alcalina es, mayor es la cantidad de la celulosa alcalina en la mezcla de celulosa alcalina; y por tanto, la reacción de eterificación mencionada más adelante tiene lugar uniformemente. Por consiguiente, en el caso de que el índice de conversión en la celulosa alcalina sea alto, por ejemplo cuando se usa un agente de eterificación hidrófilo, puede introducirse suficiente cantidad del grupo éter hidrófilo; y como resultado, la solubilidad del éter de celulosa obtenido en agua se vuelve mayor, de modo que la cantidad de materia insoluble puede volverse menor.

Método para producir el éter de celulosa

El método para producir el éter de celulosa según la presente invención se caracteriza porque la celulosa alcalina obtenida mediante el método mencionado anteriormente de la presente invención se hace reaccionar con un agente de eterificación. Mediante la elección de diversos agentes de eterificación para la reacción, pueden obtenerse de manera eficaz diversos éteres de celulosa.

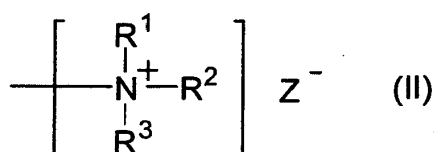
Agente de eterificación:

En cuanto al agente de eterificación usado en la presente invención, pueden usarse diversos agentes de eterificación que son las materias primas para éteres de celulosa conocidos hasta la fecha siempre que el agente sea un compuesto que tiene un sitio reactivo para reaccionar con la celulosa alcalina de modo que pueda producirse el éter de celulosa. En cuanto al agente de eterificación como este, puede mencionarse el agente de eterificación mostrado mediante la siguiente fórmula general (I), que tiene, como sitio reactivo con la celulosa alcalina, un grupo epoxi o un átomo de halógeno.

W-Y(I)

(En la fórmula, W representa un grupo epoxi o un átomo de halógeno. Y representa un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono opcionalmente sustituido con al menos un grupo sustituyente seleccionado de un grupo mostrado mediante la siguiente fórmula general (II), un grupo sulfo, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo ciano y un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. Sin embargo, esto excluye el caso de que W sea un átomo de halógeno mientras que Y es un átomo de hidrógeno).

[Quím. 1]



(En la fórmula, cada uno de  $\text{R}^1$  a  $\text{R}^3$  representa independientemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y Z representa un átomo o un grupo que tiene una carga negativa monovalente).

En la fórmula general (I), el grupo hidrocarbonado de Y que tiene de 1 a 18 átomos de carbono es preferiblemente un grupo hidrocarbonado alifático lineal o ramificado cuyo número de carbonos está preferiblemente en el intervalo de 1 a 10, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 6, o todavía más preferiblemente en el intervalo de 1 a 3, en



Un ejemplo ilustrativo de (ix) el compuesto que tiene un grupo sulfo y un grupo de halohidrina incluye 1-cloro-2-hidroxi-3-sulfopropano, 1-cloro-2-hidroxi-4-sulfobutano, 1-cloro-2-hidroxi-6-sulfohexano, 1-cloro-2-hidroxi-12-sulfododecano, 1-cloro-2-hidroxi-18-sulfooctadecano, y una sal de sodio o potasio de los mismos.

- 5 Un ejemplo ilustrativo de (x) el compuesto que tiene un grupo de halohidrina y un grupo hidroxilo distinto del grupo de halohidrina incluye 1-cloro-2,3-dihidroxiopropano, 1-cloro-2,4-dihidroxiбутano y 1-cloro-2,18-dihidroxi octadecano.

Un ejemplo ilustrativo de (xi) el compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo epoxi incluye una sal de cloruro, una sal de bromuro y una sal de metilsulfato de 19,20-epoxieicosano-1-trimetilamonio, 9,10-epoxidecano-1-trimetilamonio, 7,8-epoxioctano-1-trimetilamonio, 5,6-epoxihexano-1-trimetilamonio, 4,5-epoxipentano-1-trimetilamonio, 3,4-epoxibutano-1-trimetilamonio, glicidiltrimetilamonio, glicidiltriethylamonio o glicidiltripropilamonio.

15 Un ejemplo ilustrativo de (xii) el compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un átomo de halógeno incluye una sal de cloruro, una sal de bromuro y una sal de metilsulfato de 1-cloro-metano-1-trimetilamonio, 1-cloroetano-2-trimetilamonio, 1-cloropropano-3-trimetilamonio, 1-clorobutano-4-trimetilamonio, 1-clorohexano-6-trimetilamonio y 1-clorooctadecano-18-trimetilamonio.

20 Un ejemplo ilustrativo de (xiii) el compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo de halohidrina incluye una sal de cloruro, una sal de bromuro y una sal de metilsulfato de 1-cloro-2-hidroxiopropano-3-trimetilamonio, 1-cloro-2-hidroxiбутano-4-trimetilamonio, 1-cloro-2-hidroxi octano-8-trimetilamonio y 1-cloro-2-hidroxi octadecano-18-trimetilamonio.

25 Entre los mismos, en vista de la reactividad y la fácil disponibilidad, se prefieren (i) un epoxialcano, (ii) un alquil glicidil éter, (iii) un alquilo halogenado, (iv) un alquil éter de halohidrina, (v) un compuesto que tiene un grupo sulfo y un grupo epoxi, (vi) un compuesto que tiene un grupo hidroxilo y un grupo epoxi, (vii) un compuesto que tiene un átomo de halógeno y un grupo carboxilo, (ix) un compuesto que tiene un grupo sulfo y un grupo de halohidrina, (xi) un compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo epoxi, y (xiii) un compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo de halohidrina; se prefieren más (i) un epoxialcano, (v) un compuesto que tiene un grupo sulfo y un grupo epoxi, (vi) un compuesto que tiene un grupo hidroxilo y un grupo epoxi, (vii) un compuesto que tiene un átomo de halógeno y un grupo carboxilo, (ix) un compuesto que tiene un grupo sulfo y un grupo de halohidrina, (xi) un compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo epoxi, y (xiii) un compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo de halohidrina; se prefieren todavía más (i) epoxialcanos que tienen de 2 a 5 átomos de carbono tales como óxido de etileno y óxido de propileno, (v) sal de glicidilsulfonato de sodio, (vi) glicidol, (vii) ácido cloroacético y sal de cloroacetato de sodio, (ix) sal de 1-cloro-2-hidroxi-3-sulfopropano de sodio, (xi) sal de cloruro de glicidiltrimetilamonio, y (xiii) sal de cloruro de 1-cloro-2-hidroxiopropano-3-trimetilamonio; y se prefieren aún todavía más óxido de etileno, óxido de propileno, glicidol, ácido cloroacético, sal de cloroacetato de sodio, sal de cloruro de glicidiltrimetilamonio y sal de cloruro de 1-cloro-2-hidroxiopropano-3-trimetilamonio.

40 Estos agentes de eterificación pueden usarse individualmente o en una combinación de dos o más clases de los mismos.

45 La cantidad del agente de eterificación que ha de usarse no está restringida; y por tanto, puede ajustarse de manera apropiada según el rendimiento de la reacción así como la cantidad pretendida del grupo éter que va a introducirse. Si la cantidad introducida del grupo éter del éter de celulosa obtenido mediante el método de la presente invención es de 0,001 o más en mol con relación a 1 mol de AGU que constituye la cadena principal del éter de celulosa, puede obtenerse una alta solubilidad en agua, mientras que si la cantidad del mismo es de 50 o menos en mol, la reacción tiene lugar en la reacción de eterificación con un alto rendimiento (basándose en el agente de eterificación).  
50 Desde este punto de vista, la cantidad de uso del agente de eterificación está preferiblemente en el intervalo de 0,001 a 50 mol, más preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 10 mol, todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 5 mol, o aún todavía más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 4 mol, con relación a 1 mol total de AGU de la celulosa de materia prima (II) en la mezcla de celulosa alcalina usada como materia prima para la eterificación y de AGU que constituye el esqueleto de celulosa de la celulosa alcalina (a continuación en el presente documento, esta AGU total se denomina a veces "AGU de la mezcla de celulosa alcalina").

Si el agente de eterificación tiene un átomo de halógeno como sitio reacción con la celulosa alcalina de la presente invención, se genera un hidrógeno halogenado según el avance de la reacción consumiendo de ese modo el compuesto básico en la mezcla de celulosa alcalina. Por consiguiente, en el caso de que el agente de eterificación tenga un átomo de halógeno como sitio de reacción con la celulosa alcalina de la presente invención y que el número de moles del agente de eterificación añadido sea mayor que el número de moles del compuesto básico añadido en la etapa 2, se prefiere añadir un compuesto básico durante el tiempo de la reacción de eterificación. La cantidad del compuesto básico que ha de añadirse está preferiblemente en el intervalo del 50 al 150% en mol, más preferiblemente en el intervalo del 80 al 120% en mol, o todavía más preferiblemente en el intervalo del 90 al 110% en mol, con relación a la diferencia del número de moles entre el agente de eterificación y el compuesto básico añadido en la etapa 2.

Además, si el agente de eterificación tiene un grupo funcional ácido tal como un grupo carboxílico, el compuesto básico en la mezcla de celulosa alcalina se consume durante la adición del agente de eterificación. Por consiguiente, también en el caso de que el agente de eterificación tenga un grupo funcional ácido, se prefiere añadir un compuesto básico durante el tiempo de la reacción de eterificación. La cantidad del compuesto básico que ha de añadirse está preferiblemente en el intervalo del 1 al 100% en mol, más preferiblemente en el intervalo del 10 al 99% en mol, o todavía más preferiblemente en el intervalo del 50 al 90% en mol, con relación al agente de eterificación.

La clase del compuesto básico que puede añadirse durante la reacción de eterificación y realizaciones preferidas de la misma son iguales que las de los compuestos básicos y las realizaciones preferidas mencionadas en los párrafos referentes al "Método para producir la celulosa alcalina". Se prefiere usar el mismo compuesto básico que el compuesto básico usado en la producción de la celulosa alcalina.

El método de adición del agente de eterificación cuando se añade a la mezcla de celulosa alcalina no está particularmente restringido; y por tanto, el agente puede añadirse todo de una vez, mediante una adición dividida, de manera continua o en una combinación de los mismos. Desde el punto de vista de dispersar de manera eficaz el agente de eterificación en la mezcla de celulosa alcalina, se prefiere que el agente de eterificación se añada de manera continua o mediante una adición dividida mientras que se agita la mezcla de celulosa alcalina. El estado del agente de eterificación durante su adición no está particularmente restringido tampoco. Si el agente de eterificación está en estado líquido, puede usarse tal cual, o puede usarse después de diluirse con un buen disolvente para el agente de eterificación tal como agua para mejorar la manipulación del mismo mediante la reducción de su viscosidad, etcétera.

Disolvente:

La reacción de eterificación puede llevarse a cabo también en presencia de un disolvente no acuoso para facilitar la agitación de la mezcla que comprende el agente de eterificación y la mezcla de celulosa alcalina. Llevando a cabo la reacción de eterificación en presencia de un disolvente no acuoso, puede potenciarse la solubilidad en agua del éter de celulosa obtenido de ese modo.

Un ejemplo ilustrativo del disolvente no acuoso incluye un alcohol inferior secundario o terciario que tiene de 3 a 4 átomos de carbono tal como isopropanol y terc-butanol que se usan generalmente en la reacción de una celulosa alcalina y un agente de eterificación; una cetona que tiene de 3 a 6 átomos de carbono tal como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; un éter tal como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, dimetil éter de etilenglicol y dimetil éter de dietilenglicol; y un disolvente polar no protónico tal como acetonitrilo y dimetilsulfóxido. Entre los mismos, en vista del rendimiento de la reacción de la reacción de eterificación así como de la solubilidad en agua del éter de celulosa que va a obtenerse, se prefieren terc-butanol, isopropanol, tetrahidrofurano, dimetil éter de etilenglicol y acetonitrilo; y en vista de la seguridad del disolvente no acuoso, se prefieren más terc-butanol, isopropanol y dimetil éter de etilenglicol.

En vista de la solubilidad en agua del éter de celulosa que va a obtenerse así como de la productividad y el rendimiento de la reacción del agente de eterificación, la cantidad de estos disolventes no acuosos que ha de usarse está preferiblemente en el intervalo del 1 al 100% en masa, más preferiblemente en el intervalo del 5 al 70% en masa, todavía más preferiblemente en el intervalo del 10 al 50% en masa, o particularmente de manera preferible en el intervalo del 12 al 30% en masa, con relación a la celulosa de materia prima (I) en la etapa 1.

El estado durante el tiempo de la reacción de la celulosa alcalina con el agente de eterificación es preferiblemente el estado de polvo fluido que no es un estado de suspensión, un estado altamente viscoso o un estado aglomerado.

Aparato de reacción:

Un ejemplo ilustrativo del aparato para la reacción de eterificación incluye una mezcladora tal como una mezcladora de alta velocidad y una mezcladora Loedige capaz de producir la agitación y el mezclado de la mezcla de celulosa alcalina y el agente de eterificación; y una denominada amasadora usada en el amasado de polvos, una sustancia altamente viscosa, una resina, etcétera. En el caso de que el agente de eterificación usado esté en estado gaseoso a la temperatura de reacción, el aparato para la reacción de eterificación es preferiblemente un aparato hermético que es altamente estanco al aire y soporta la reacción en condiciones presurizadas.

Condiciones de reacción:

La temperatura durante la reacción de eterificación puede ajustarse de manera apropiada según la reactividad del agente de eterificación que va a usarse, etcétera; y por tanto, no está particularmente restringida. La temperatura durante la reacción de eterificación está preferiblemente en el intervalo de 0 a 200°C, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 100°C, o todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 80°C, en vista de la velocidad de la reacción así como de la supresión de descomposición del agente de eterificación o la celulosa alcalina obtenidos mediante el método de producción de la presente invención.

5 El tiempo para la reacción puede ajustarse de manera apropiada según la velocidad de reacción del agente de eterificación, la cantidad pretendida del grupo éter que va a introducirse, y similares. El tiempo para la reacción está habitualmente en el intervalo de 0,1 a 72 horas; y en vista del rendimiento de la reacción y la productividad del agente de eterificación, está preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 36 horas, más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 18 horas, o todavía más preferiblemente en el intervalo de 1 a 12 horas.

10 Mientras tanto, para evitar la coloración y la disminución en el grado de polimerización de la celulosa alcalina de la presente invención así como del éter de celulosa que van a obtenerse mediante el método de la presente invención durante la reacción de eterificación, la reacción se lleva a cabo preferiblemente bajo una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno si es necesario.

15 Si el agente de eterificación está en estado gaseoso en las condiciones de reacción, la reacción se lleva a cabo preferiblemente en condiciones presurizadas. La presión puede ajustarse de manera apropiada mediante el punto de ebullición del agente de eterificación, etcétera. La presión durante la reacción está habitualmente en el intervalo de 0,001 a 10 MPa (presión manométrica); y en vista de la velocidad de la reacción de eterificación así como la carga para el aparato, está preferiblemente en el intervalo de 0,005 a 1 MPa (presión manométrica), o preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 0,5 MPa (presión manométrica).

20 Tratamiento posterior:

Después de completarse la reacción de eterificación, el éter de celulosa también puede aislarse mediante operaciones de purificación conocidas hasta la fecha tales como neutralización del compuesto básico mediante un ácido según sea necesario, y lavado mediante isopropanol que contiene agua, acetona que contiene agua, o similar.

25 Producción de hidroxietilcelulosa cationizada, hidroxipropilcelulosa cationizada, etcétera:

30 En el método para producir el éter de celulosa de la presente invención, si se usa óxido de etileno como agente de eterificación para reaccionar con la celulosa alcalina obtenida en el método mencionado anteriormente, puede producirse de manera eficaz hidroxietilcelulosa. Alternativamente, si se usa óxido de propileno como agente de eterificación, puede producirse de manera eficaz hidroxipropilcelulosa.

35 Además, si la hidroxipropilcelulosa o hidroxietilcelulosa obtenida se hace reaccionar con un agente de eterificación que contiene un grupo catiónico tal como cloruro de glicidiltrimetilamonio y cloruro de 1-cloro-2-hidroxiopropano-3-trimetilamonio, puede producirse una hidroxipropilcelulosa cationizada o una hidroxietilcelulosa cationizada.

40 La temperatura de reacción, el tiempo de reacción, el aparato de reacción, y realizaciones preferidas de los mismos en la reacción del agente de eterificación que contiene el grupo catiónico anterior con hidroxipropilcelulosa o hidroxietilcelulosa son iguales que la temperatura de reacción, el tiempo de reacción, el aparato de reacción, y las realizaciones preferidas de los mismos en la reacción de eterificación mencionada anteriormente.

En cuanto a las realizaciones mencionadas anteriormente, la presente invención divulga los siguientes métodos de producción.

45 1. Un método para producir una celulosa alcalina que comprende las siguientes etapa 1 y etapa 2.

50 Etapa 1: Una materia prima que contiene celulosa (I) se trata mediante una máquina de pulverización obteniendo de ese modo una materia prima que contiene celulosa (II) que contiene una celulosa, siendo la cristalinidad de la misma del 10% o más y del 55% o menos.

55 Etapa 2: La materia prima que contiene celulosa (II) obtenida en la etapa 1 se añade mediante un compuesto básico, siendo la cantidad del mismo de 0,6 o más en mol y de 1,5 o menos en mol con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa que constituye dicha celulosa así como mediante agua, siendo la cantidad de la misma del 20% o más en masa y del 100% o menos en masa con relación a dicha celulosa obteniendo de ese modo una celulosa alcalina.

60 2. El método para producir la celulosa alcalina según 1, en el que la cristalinidad de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (II) después del tratamiento mediante una máquina de pulverización en la etapa 1 es del 11% o más, preferiblemente del 12% o más, o más preferiblemente del 15% o más, y del 52% o menos, más preferiblemente del 50% o menos, más preferiblemente del 40% o menos, o todavía más preferiblemente del 30% o menos.

65 3. El método para producir la celulosa alcalina según 1 ó 2, en el que el compuesto básico en la etapa 2 es uno o más compuestos básicos seleccionados del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino, un hidróxido de metal alcalinotérreo y una amina terciaria; preferiblemente uno o más compuestos básicos seleccionados del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino y un hidróxido de metal alcalinotérreo; más preferiblemente uno o

más compuestos básicos seleccionados del grupo que consiste en un hidróxido de metal alcalino; o todavía más preferiblemente uno o más compuestos básicos seleccionados del grupo que consiste en hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

5 4. El método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 3, en el que la cantidad del compuesto básico que ha de añadirse en la etapa 2 es de 0,7 o más en mol, o preferiblemente de 0,8 o más en mol, y de 1,3 o menos en mol, o preferiblemente de 1,2 o menos en mol, con relación a 1 mol de la unidad de anhidroglucosa que constituye la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (II).

10 5. El método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 4, en el que la cantidad de agua que ha de añadirse en la etapa 2 es del 25% o más en masa, o preferiblemente del 30% o más en masa, y del 70% o menos en masa, preferiblemente del 60% o menos en masa, o más preferiblemente del 50% o menos en masa, con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (II).

15 6. El método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 5, en el que se lleva a cabo envejecimiento a 35°C o más y a 90°C o menos y durante 0,1 horas o más y durante 24 horas o menos después de la adición del compuesto básico y agua en la etapa 2.

20 7. El método para producir la celulosa alcalina según 6, en el que se lleva a cabo el envejecimiento a 38°C o más, preferiblemente a 40°C o más, o más preferiblemente a 50°C o más, y a 80°C o menos, preferiblemente a 75°C o menos, o más preferiblemente a 70°C o menos.

25 8. El método para producir la celulosa alcalina según 6 ó 7, en el que el tiempo para el envejecimiento es de 0,2 horas o más, preferiblemente de 0,5 horas o más, o más preferiblemente 1 hora o más, y de 12 horas o menos, preferiblemente de 6 horas o menos, o más preferiblemente de 3 horas o menos.

30 9. El método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 8, en el que la cantidad de agua en la materia prima que contiene celulosa (I) en la etapa 1 es del 0% o más en masa, preferiblemente del 0,01% o más en masa, más preferiblemente del 0,1% o más en masa, o todavía más preferiblemente del 0,5% o más en masa, y del 10% o menos en masa, preferiblemente del 7% o menos en masa, o más preferiblemente del 5% o menos en masa, con relación a dicha celulosa.

35 10. El método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 9, en el que el tratamiento mediante una máquina de pulverización en la etapa 1 se lleva a cabo usando una máquina de pulverización seleccionada del grupo que consiste en un molino de cilindros, un molino de rodillos verticales, un molino de medio dirigido por recipiente, un molino de agitación de medio y un molino de cizalladura por compresión; preferiblemente un molino de medio dirigido por recipiente o un molino de agitación de medio; más preferiblemente un molino de medio dirigido por recipiente; todavía más preferiblemente un molino de bolas vibratorio, un molino de barras vibratorio o un molino de tubo vibratorio; y aún todavía más preferiblemente un molino de barras vibratorio.

40 11. El método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 10, en el que el grado de polimerización promedio de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (I) en la etapa 1 es de 100 o más, preferiblemente de 200 o más, más preferiblemente de 500 o más, o todavía más preferiblemente de 1000 o más, y de 10000 o menos, preferiblemente de 5000 o menos, más preferiblemente de 3000 o menos, o todavía más preferiblemente de 2000 o menos.

45 12. El método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 11, en el que la cristalinidad de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (I) en la etapa 1 es del 10% o más, preferiblemente del 20% o más, más preferiblemente del 50% o más, o todavía más preferiblemente del 60% o más, del y 95% o menos, preferiblemente 90%, o más preferiblemente del 80% o menos.

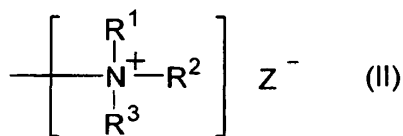
50 13. Un método para producir un éter de celulosa mediante produciendo una celulosa alcalina mediante el método de producción según cualquiera de 1 a 12 y haciendo reaccionar la celulosa alcalina con un agente de eterificación, preferiblemente con un agente de eterificación mostrado mediante la siguiente fórmula general (I).

55 W-Y (I)

(En la fórmula, W representa un grupo epoxi o un átomo de halógeno; Y representa a hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 18 átomos de carbono opcionalmente sustituido con al menos un grupo sustituyente seleccionado de un grupo mostrado mediante la siguiente fórmula general (II), un grupo sulfo, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo ciano y un grupo alcoxilo que tiene de 1 a 18 átomos de carbono. Sin embargo, esto excluye el caso de que W sea un átomo de halógeno mientras que Y es un átomo de hidrógeno).

60 [Quím. 2]

65



(En la fórmula, cada uno de R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> representa independientemente un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, y Z<sup>-</sup> representa un átomo o un grupo que tiene una carga negativa monovalente).

- 5
14. El método para producir el éter de celulosa según 13, en el que el número de carbonos del grupo hidrocarbonado en Y de la fórmula general (I) es de 1 o más y de 10 o menos, preferiblemente de 6 o menos, o más preferiblemente de 3 o menos.
- 10
15. El método para producir el éter de celulosa según 13 ó 14, en el que el grupo sulfuro y el grupo carboxilo en Y de la fórmula general (I) son sales de un metal alcalino.
16. El método para producir el éter de celulosa según 13 ó 14, en el que el grupo hidrocarbonado de R<sup>1</sup> a R<sup>3</sup> en la fórmula general (II) es un grupo metilo.
- 15
17. El método para producir el éter de celulosa según cualquiera de 13 a 16, en el que W en la fórmula general (I) es un grupo epoxi, un átomo de cloro o un átomo de bromo.
18. El método para producir el éter de celulosa según 13, en el que el agente de eterificación mostrado mediante la fórmula general (I) es uno o más agentes de eterificación seleccionados del grupo que consiste en un epoxialcano, un alquil glicidil éter, un alquilo halogenado, un alquil éter de halohidrina, un compuesto que tiene un grupo sulfuro y un grupo epoxi, un compuesto que tiene un grupo hidroxilo y un grupo epoxi, un compuesto que tiene un átomo de halógeno y un grupo carboxilo, un compuesto que tiene un grupo sulfuro y un grupo de halohidrina, un compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo epoxi, y un compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo de halohidrina; preferiblemente uno o más agentes de eterificación seleccionados del grupo que consiste en un epoxialcano, un compuesto que tiene un grupo sulfuro y un grupo epoxi, un compuesto que tiene un grupo hidroxilo y un grupo epoxi, un compuesto que tiene un átomo de halógeno y un grupo carboxilo, un compuesto que tiene un grupo sulfuro y un grupo de halohidrina, un compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo epoxi, y un compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo de halohidrina; más preferiblemente uno o más agentes de eterificación seleccionados del grupo que consiste en un epoxialcano que tiene de 2 a 5 átomos de carbono, sal de glicidilsulfonato de sodio, glicidol, ácido cloroacético, sal de cloroacetato de sodio, sal de 1-cloro-2-hidroxi-3-sulfopropano de sodio, sal de cloruro de glicidiltrimetilamonio y sal de cloruro de 1-cloro-2-hidroxiopropano-3-trimetilamonio; y todavía más preferiblemente uno o más agentes de eterificación seleccionados del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, glicidol, ácido cloroacético, sal de cloroacetato de sodio, sal de cloruro de glicidiltrimetilamonio y sal de cloruro de 1-cloro-2-hidroxiopropano-3-trimetilamonio.
- 20
- 25
- 30
- 35
19. El método para producir el éter de celulosa según cualquiera de 13 a 18, en el que la cantidad de uso del agente de eterificación es de 0,001 o más en mol, preferiblemente de 0,005 o más en mol, más preferiblemente de 0,01 o más en mol, o todavía más preferiblemente de 0,1 o más en mol, y de 50 o menos en mol, preferiblemente de 10 o menos en mol, más preferiblemente de 5 o menos en mol, o todavía más preferiblemente de 4 o menos en mol, con relación a 1 mol total de la unidad de anhidroglucosa de la celulosa y de la unidad de anhidroglucosa de la celulosa alcalina en la mezcla que contiene la celulosa alcalina producida mediante el método según cualquiera de 1 a 12.
- 40
20. El método para producir el éter de celulosa según cualquiera de 13 a 19, en el que la celulosa alcalina y el agente de esterificación se hacen reaccionar en presencia de un disolvente no acuoso cuya cantidad es del 1% o más en masa y del 100% o menos en masa con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (I).
- 45
21. El método para producir el éter de celulosa según 20, en el que el disolvente no acuoso es una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en un alcohol inferior secundario o terciario que tiene de 3 a 4 átomos de carbono, una cetona que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un éter y un disolvente polar no protónico; preferiblemente una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en terc-butanol, isopropanol, tetrahidrofurano, dimetil éter de etilenglicol y acetonitrilo; más preferiblemente una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en terc-butanol, isopropanol y dimetil éter de etilenglicol.
- 50
- 55
22. El método para producir el éter de celulosa según 20 ó 21, en el que la cantidad del disolvente no acuoso que ha de usarse es del 5% o más en masa, preferiblemente del 10% o más en masa, o más preferiblemente del 12% o más en masa, y del 70% o menos en masa, más preferiblemente del 50% o menos en masa, o todavía más preferiblemente del 30% o menos en masa, con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (I).
- 60
23. El método para producir el éter de celulosa según cualquiera de 13 a 22, en el que temperatura de reacción en la



reacción de eterificación es de 0°C o más, preferiblemente de 20°C o más, o más preferiblemente de 30°C o más, y de 200°C o menos, preferiblemente de 100°C o menos, o más preferiblemente de 80°C o menos.

24. El método para producir el éter de celulosa según cualquiera de 13 a 23, en el que el tiempo de reacción en la reacción de esterificación es de 0,1 horas o más, preferiblemente de 0,2 horas o más, más preferiblemente de 0,5 horas o más, o todavía más preferiblemente de 1 hora o más, y de 72 horas o menos, preferiblemente de 36 horas o menos, más preferiblemente de 18 horas o menos, o todavía más preferiblemente de 12 horas o menos.

### Ejemplos

En los siguientes ejemplos, excepto para la cristalinidad (%), “%” significa “% en masa” a menos que se establezca explícitamente de otro modo. En estos ejemplos, se usó el contenido de  $\alpha$ -celulosa como el contenido de la celulosa en la pulpa de materia prima. Se calcularon la cantidad de la celulosa de materia prima (II) en la etapa 2, la cantidad de AGU en la celulosa de materia prima (II) y la cantidad de AGU en la celulosa alcalina en la etapa de eterificación a partir del contenido de  $\alpha$ -celulosa anterior y las cantidades de carga en etapas respectivas.

Se muestran conjuntamente a continuación detalles de los métodos de medición usados en los ejemplos.

#### (1) Cálculo del contenido de $\alpha$ -celulosa en la pulpa de materia prima

Se calculó el contenido de la  $\alpha$ -celulosa en la pulpa de materia prima a partir de la ecuación de cálculo (1) anterior usando los valores de análisis (S18 a 20°C (norma ISO 692) y S10 a 20°C (norma ISO 692)).

Se calculó el contenido de la  $\alpha$ -celulosa en la pulpa en forma de astillas después del secado a partir del valor obtenido en la medición anterior y la cantidad del agua eliminada durante el secado.

#### (2) Cálculo de la cristalinidad

Se calculó la cristalinidad de la celulosa en la pulpa en cada ejemplo y ejemplo comparativo según la ecuación de cálculo (2) anterior midiendo la intensidad de difracción de rayos X de las pulpas respectivas usando el difractómetro de rayos X RINT 2500VC de Rigaku (fabricado por Rigaku Corp.) con las siguientes condiciones: fuente de rayos X de radiación  $K\alpha$  de Cu, tensión de tubo de 40 kV, corriente de tubo de 120 mA, intervalo de medición de  $2\theta =$  de 5 a 45° y velocidad de barrido de rayos X de 10°/minuto. La muestra para la medición era un microgránulo que tenía un área de 320 mm<sup>2</sup> y un grosor de 1 mm preparado mediante compresión.

#### (3) Medición de la cantidad de agua

Se realizó la medición de la cantidad de agua en la pulpa usando la balanza de determinación de humedad por infrarrojos FD-610 (nombre comercial, fabricada por Kett Electric Laboratory, Co., Ltd.). Se realizó la medición a 120°C; y se obtuvo el punto final cuando la tasa de cambio de la masa durante el periodo de 30 segundos se volvió del 0,1% o menos. Se convirtió el valor medido de la cantidad de agua en “% en masa” con relación a la celulosa de materia prima en la pulpa; y se tomó esto como la cantidad de agua.

#### (4) Medición de la mediana del diámetro de hidróxido de sodio en forma de polvo

En un mortero se cargó 1 ml de parafina líquida; y entonces, a esto se le añadieron aproximadamente 50 mg de hidróxido de sodio en forma de polvo obtenido en el ejemplo de producción. Después de eso, se dispersó mediante agitación con una mano de mortero, se tomaron 0,1 ml de la disolución dispersa así obtenida y entonces se pusieron entre dos vidrios Tempax (56 mm x 3,5 mm x 75 mm), y entonces se fijó a un soporte. Se midió la mediana del diámetro usando el instrumento de medición de analizador de la distribución de partículas por difracción/dispersión láser LA-920 (nombre comercial, fabricado por HORIBA Ltd.), en el que se usó un índice de refracción de 1,2 para el hidróxido de sodio (NaOH).

#### (5) Cálculo del índice de conversión en la celulosa alcalina

Se realizó la medición de la intensidad de difracción de rayos X de la mezcla de celulosa alcalina obtenida en la etapa 2 de cada ejemplo o ejemplo comparativo en el plazo de 10 minutos después de completarse la etapa 2; y entonces, se calculó el índice de conversión según la ecuación de cálculo (3) mencionada anteriormente usando este resultado de medición.

Los procedimientos de la medición de la intensidad de difracción de rayos X fueron iguales a los descritos en “(2) Cálculo de la cristalinidad” anterior excepto porque la muestra usada era la mezcla de polvo de celulosa alcalina en lugar de la pulpa.

#### (6) Cálculo de la cantidad de introducción del grupo de sustitución

## (6-1) Cálculo de la cantidad de introducción del grupo de sustitución en la hidroxipropilcelulosa cationizada

El número promedio del grupo funcional catiónico introducido en la hidroxipropilcelulosa cationizada obtenida mediante el método de producción de la presente invención (a continuación en el presente documento esta celulosa, es decir, el éter de celulosa obtenido haciendo reaccionar una celulosa con óxido de propileno y cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio, se denomina a veces "C-HPC") con relación a la AGU que constituye el esqueleto de celulosa que es la cadena principal de C-HPC (a continuación en el presente documento, este número promedio se denomina a veces "grado de sustitución del grupo catiónico"), y el número promedio del grupo propilenoóxido introducido en C-HPC con relación a la AGU que constituye la cadena principal de C-HPC (a continuación en el presente documento, este número promedio se denomina a veces "grado de sustitución del grupo propilenoóxido") se obtuvieron a partir de los valores medidos según el método para el análisis de la hidroxipropilcelulosa descrito en la Farmacopea Japonesa (15ª revisión) excepto porque el valor de medición de la cantidad de elemento cloro se obtuvo mediante el análisis elemental y porque el objeto del análisis no era la hidroxipropilcelulosa sino C-HPC.

Específicamente, después de que la disolución acuosa de C-HPC obtenida en los ejemplos respectivos se purificase mediante una membrana de diálisis (punto de corte de peso molecular de 1000), se secó por congelación esta disolución acuosa para obtener la C-HPC purificada. Se midió la cantidad de elemento cloro (%) en la C-HPC obtenida mediante el análisis elemental, y se calculó la cantidad del grupo catiónico (a (mol/g)) contenida en la masa unitaria de C-HPC a partir de la siguiente ecuación de cálculo (4) con la suposición de que el número del grupo catiónico contenido en la C-HPC purificada es aproximadamente igual al número del ion cloruro que es el contraión del grupo catiónico.

$$a \text{ (mol/g)} = \text{contenido de cloro obtenido mediante análisis elemental (\%)} / (35,5 \times 100) \quad (4)$$

Entonces, se midió la cantidad del grupo hidroxipropoxilo (%) en la C-HPC purificada según "el método de análisis de la hidroxipropilcelulosa" descrito en la Farmacopea Japonesa (15ª revisión) excepto porque el objeto del análisis no era la hidroxipropilcelulosa sino la C-HPC purificada. Se calculó la cantidad del grupo hidroxipropoxilo (b (mol/g)) (el peso de ecuación de  $-\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$  es de 75,09) a partir de la siguiente ecuación de cálculo (5).

$$b \text{ (mol/g)} = \text{contenido en grupo hidroxipropilo (\%)} \text{ obtenido mediante análisis de cromatografía de gases} / (75,09 \times 100) \quad (5)$$

A partir de los a, b obtenidos, y las siguientes ecuaciones de cálculo (6) y (7), se calcularon el grado de sustitución del grupo catiónico de C-CPC (k) y el grado de sustitución del grupo propilenoóxido (m).

$$a = k / (162 + k \times 151,5 + m \times 58) \quad (6)$$

$$b = m / (162 + k \times 151,5 + m \times 58) \quad (7)$$

(En las ecuaciones, k muestra el grado de sustitución del grupo catiónico de C-HPC, y m muestra el grado de sustitución del grupo propilenoóxido.)

## (6-2) Cálculo del grado de sustitución del grupo etilenoóxido de la hidroxietilcelulosa

Se obtuvo el número promedio del grupo etilenoóxido presente en la hidroxietilcelulosa obtenida mediante el método de producción de la presente invención (a continuación en el presente documento esta celulosa se denomina a veces "HEC") con relación a la AGU que constituye el esqueleto de celulosa que es la cadena principal de HEC (a continuación en el presente documento, este número promedio se denomina a veces "grado de sustitución del grupo etilenoóxido") según "el método de análisis de la hidroxipropilcelulosa" descrito en la Farmacopea Japonesa (15ª revisión) excepto porque el objeto del análisis no era la hidroxipropilcelulosa sino HEC, porque se obtuvo la curva de calibración sin usar yoduro de propilo sino usando yoduro de etilo y porque se analizó cuantitativamente el yoduro de etilo en lugar del yoduro de propilo. Se calculó el grado de sustitución a partir del contenido del grupo hidroxietoxilo (%) en la HEC purificada obtenida.

## (6-3) Cálculo del grado de sustitución del grupo carboximetilo de la carboximetilcelulosa

El número promedio del grupo carboximetilo presente en la carboximetilcelulosa obtenida mediante el método de producción de la presente invención (a continuación en el presente documento esta celulosa se denomina a veces "CMC") con relación a la AGU que constituye el esqueleto de celulosa que es la cadena principal de CMC (a continuación en el presente documento, este número promedio se denomina a veces "grado de sustitución del grupo carboximetilo") puede medirse mediante el siguiente método.

Se considera que todos los grupos carboximetilo presentes en la CMC obtenida en los ejemplos de la presente invención forman la sal de sodio de la misma y que la sal como subproducto formada por la reacción y la neutralización se elimina mediante purificación. Por consiguiente, se considera que el número medido del sodio

contenido en la CMC después de la purificación y el secado es el número del grupo carboximetilo; y por tanto, se calculó el grado de sustitución del grupo carboximetilo a partir de este número.

5 Específicamente, después de que una muestra de CMC después de la purificación y el secado se descompusiese mediante el método en húmedo con ácido sulfúrico-peróxido de hidrógeno usando el aparato de incineración de tipo húmedo de microondas A-300 (nombre comercial, fabricado por Societe Prolabo), se midió el contenido de Na (%) mediante el espectrómetro de absorción atómica Z-6100 (nombre comercial, fabricado por Hitachi, Ltd.); y entonces, se calculó el grado de sustitución mediante la siguiente ecuación (8).

$$10 \quad \text{Grado de sustitución (DS)} = (162 \times \text{contenido de Na (\%)})(2300 - 80 \times \text{contenido de Na (\%)}) \quad (8)$$

(En la ecuación (8), 162 muestra el peso molecular de 1 mol de la glucosa anhidra; y 2300 muestra el valor obtenido multiplicando el peso atómico del sodio por 100 para dar el porcentaje. El valor 80 muestra el aumento en el peso molecular al sustituir el hidrógeno del grupo hidroxilo de la celulosa por el grupo carboximetilo (sal de sodio)).

15 (7) Medición del grado de polimerización promedio (método de cobre-amoniaco)

(7-1) Medición del grado de polimerización promedio en viscosidad de la pulpa

20 Se midió el grado de polimerización promedio en viscosidad de la celulosa en la pulpa en cada ejemplo y ejemplo comparativo mediante el método mostrado a continuación.

(i) Preparación de la disolución de medición:

25 En un matraz aforado (100 ml) se tomaron 0,5 g de cloruro cuproso y de 20 a 30 ml de disolución acuosa de amoniaco al 25%; y después de disolución completa, se añadió 1,0 g de hidróxido cúprico, y entonces se añadió disolución acuosa de amoniaco al 25% hasta algún punto antes de alcanzar la línea marcada del matraz aforado. Se agitó la mezcla resultante durante de 30 a 40 minutos para lograr una disolución completa. Después de eso, se añadió la pulpa pesada de manera precisa (esta se secó a 105°C y 20 kPa durante 12 horas), y entonces se añadió la disolución acuosa de amoniaco anterior hasta la línea marcada del matraz aforado. Después de que se tapara el matraz para que no entrase aire, se agitó mediante un agitador magnético durante 12 horas para lograr la disolución. Se prepararon disoluciones de medición que tenían diferentes concentraciones de la pulpa de manera similar a lo anterior cambiando la cantidad de carga de la pulpa en el intervalo de 20 a 500 mg.

35 (ii) Medición del grado de polimerización promedio en viscosidad:

Se cargó la disolución de medición (disolución acuosa de cobre-amoniaco) obtenida en el punto (i) descrito anteriormente en el viscosímetro Ubbelohde; y después de permitirse que estuviera en reposo de manera estática en una vitrina de temperatura constante ( $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ ) durante 1 hora, se midió la velocidad de goteo del líquido. A partir del tiempo de goteo ( $t$  segundos) de la disolución de cobre-amoniaco que tenía diversas concentraciones de pulpa (g/dl) y el tiempo de goteo ( $t_0$  segundos) de la disolución acuosa de cobre-amoniaco sin adición de la pulpa, se obtuvo la viscosidad reducida ( $\eta_{sp}/c$ ) a cada concentración mediante la siguiente ecuación.

$$45 \quad \eta_{sp}/c = (t/t_0 - 1)/c$$

(En la ecuación,  $c$  representa la concentración de pulpa (g/dl).)

Además, se extrapola la viscosidad reducida a  $c = 0$  para obtener la viscosidad intrínseca  $[\eta]$  (dl/g), y se obtuvo el grado de polimerización promedio en viscosidad ( $DP_v$ ) a partir de la siguiente ecuación.

$$50 \quad DP_v = 2000 \times [\eta]$$

(En la ecuación, 2000 es un coeficiente intrínseco para la celulosa).

55 (7-2) Medición del grado de polimerización promedio en viscosidad de la celulosa alcalina y la celulosa en la mezcla de celulosa alcalina

Se calculó el grado de polimerización promedio en viscosidad de la celulosa alcalina y la celulosa en la mezcla que contenía celulosa alcalina obtenida en cada ejemplo y ejemplo comparativo mediante un procedimiento similar al usado en el punto (7-1) anterior, Medición del grado de polimerización promedio en viscosidad de la pulpa después de convertirse la celulosa alcalina en la celulosa purificada mediante el método descrito a continuación.

(iii) Método para la conversión en la celulosa purificada:

65 Después de que se dispersase 1 g de la mezcla de celulosa alcalina obtenida en cada ejemplo o ejemplo

comparativo en 50 ml de agua y luego se neutralizase mediante ácido acético, se obtuvo una celulosa sólida mediante la separación sólido-líquido centrífuga a 3000 rpm (2000 x g) durante 1 minuto. Se repitió la operación de dispersar la celulosa sólida obtenida en 50 ml de agua seguido por la separación sólido-líquido centrífuga tres veces; y además, se realizó la separación sólido-líquido centrífuga dispersando la celulosa sólida en 50 ml de acetona. Después de que se secase el sólido obtenido de ese modo a una presión reducida de 20 kPa a 105°C durante 12 horas, se obtuvo la celulosa purificada.

(7-3) Medición del grado de polimerización promedio en viscosidad del éter de celulosa

(iv) Preparación de la disolución de medición:

Se preparó la disolución de medición de manera similar a la del punto (i) anterior Preparación de la disolución de medición, excepto porque se usó C-HPC, HEC o CMC pesada de manera precisa en lugar de la pulpa pesada de manera precisa.

(v) Medición del grado de polimerización promedio en viscosidad:

Se realizó la medición de manera similar a la del punto (ii) anterior Medición del grado de polimerización promedio en viscosidad, excepto porque se usó la concentración de celulosa convertida (g/dl) como la concentración de la disolución de medición. En este caso, la concentración de celulosa convertida ( $C_{cel}$ ) significa la masa (g) de la parte de esqueleto de celulosa contenida en 1 dl de la disolución de medición, y puede definirse mediante la siguiente ecuación de cálculo (9).

$$C_{cel} = u \times 162 / (162 + k \times 151,5 + m \times 58 + p \times 44 + q \times 81) \quad (9)$$

(En la ecuación, u muestra la masa (g) de C-HPC o HEC pesada de manera precisa en el momento de la preparación de la disolución de medición; k y m muestran el grado de sustitución del grupo catiónico y el grado de sustitución del grupo propileno xilo obtenidos mediante las ecuaciones de cálculo (6) y (7), respectivamente; p muestra el grado de sustitución del grupo etileno xilo; y q muestra el grado de sustitución del grupo carboximetilo, en la que  $p = q = 0$  cuando se mide C-HPC,  $k = m = 0$  cuando se mide HEC y  $k = m = p = 0$  cuando se mide CMC).

(8) Medición de la fracción soluble en agua del éter de celulosa

En un tubo con tapón de rosca de 50 ml, se pesaron 49,5 g de agua sometida a intercambio iónico y 0,5 g de C-HPC purificada, HEC purificada o CMC purificada; y entonces se agitó la mezcla resultante mediante un agitador magnético durante 12 horas para lograr su disolución. Se transfirió esta disolución a un tubo de deposición centrífuga de 50 ml y entonces se separó de manera centrífuga a 3000 rpm (2000 x g) durante 20 minutos. Se secó la disolución sobrenadante (5 ml) a presión reducida (105°C, durante 3 horas) para obtener la masa de la parte sólida; y se calculó la fracción soluble en agua a partir de la siguiente ecuación (10).

$$\text{Fracción soluble en agua (\%)} = (\text{masa de la parte sólida (g) en 5 ml del sobrenadante} \times 10 / \text{masa de la muestra}) \times 100 \quad (10)$$

Ejemplo de producción 1 (Producción de hidróxido de sodio en forma de polvo)

Se cargó hidróxido de sodio en forma granular (nombre comercial de Tosoh Pearl, diámetro de gránulo promedio de 0,7 mm, fabricado por Tosoh Corp.) en Xtream Mill MX-1200XTM (volumen total de 150 ml, fabricado por Waring Commercial Products, Inc.), y se sometió al tratamiento de pulverización a 20°C con la velocidad de rotación de 24000 rpm durante 15 segundos para obtener hidróxido de sodio en forma de polvo (mediana del diámetro de 74  $\mu\text{m}$ ).

Ejemplo 1 (Producción de celulosa alcalina)

Etapas de formación de astillas:

Se cambió pulpa de madera en forma de hoja (Biofloc HV+ (el 93% como el contenido de la  $\alpha$ -celulosa y el 7,0% como el contenido de agua), fabricada por Tembec Inc.) a la forma de astillas que tenían un tamaño de 3 a 5 mm cuadrados cortando con la granuladora de hojas SGG-220 (fabricada por HORAI Co., Ltd.).

Se secó la pulpa obtenida en forma de astillas en la secadora de vacío VO-320 (nombre comercial, fabricada por Advantec Toyo Kaisha, Ltd.) a 20 kPa y 105°C en la corriente de nitrógeno durante 2 horas para obtener la pulpa secada en forma de astillas como materia prima que contiene celulosa (I) que tiene 1500 como el grado de polimerización promedio, el 96,9% como el contenido de la  $\alpha$ -celulosa, el 68% como la cristalinidad y el 3,1% como el contenido de agua (con relación a la celulosa de materia prima (I)).

Etapas 1:

Se cargó la pulpa secada en forma de astillas (200 g) obtenida tal como se mencionó anteriormente (1500 como el grado de polimerización promedio, el 96,9% como el contenido de la  $\alpha$ -celulosa, el 3,1% como el contenido de agua y el 68% como la cristalinidad) en el molino de barras vibratorio MB-1 (volumen total de 3,5 litros con 13 barras compuestas por SUS 304 que tienen una forma de la sección transversal circular con  $\varphi$  de 30 mm, una longitud de barra de 218 mm y una razón de llenado del 57%, fabricado por Chuo Kakohki Co., Ltd.); y entonces se sometió al tratamiento mediante una máquina de pulverización durante 8 minutos con un número de rotaciones de 20 Hz, una amplitud de vibración de 8 mm y una temperatura de 20 a 70°C para obtener, como materia prima que contiene celulosa (II), la pulpa en forma de polvo que tiene una cristalinidad de la misma reducida (1261 como el grado de polimerización promedio y el 52% como la cristalinidad).

Etapa 2:

Se transfirió la pulpa en forma de polvo (1 g) obtenida en la etapa 1 como materia prima que contiene celulosa (II) a un mortero. A esto se le añadieron 0,19 g de NaOH en forma de polvo obtenido en el ejemplo de producción 1 (esta cantidad corresponde a 0,8 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II)) y 0,35 g de agua (esta cantidad corresponde al 36% con relación a la celulosa de materia prima (II)); después de eso, se mezcló esta mezcla usando una mano de mortero a temperatura ambiente durante 1 minuto y entonces se transfirió a un tubo con tapón de rosca de 50 ml n.º 7 (nombre comercial, fabricado por Maruemu Corp.). Entonces, se reemplazó el aire dentro del tubo por nitrógeno; y después de taparse el tubo, se llevó a cabo el envejecimiento en un baño de temperatura constante a 60°C durante 3 horas.

El grado de polimerización promedio de la celulosa alcalina y la celulosa en la mezcla de celulosa alcalina obtenida era de 865, y el índice de conversión en la celulosa alcalina era de 0,78. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplos 2 a 11 (Producción de celulosa alcalina)

Usando la pulpa secada en forma de astillas obtenida en la etapa de formación de astillas del ejemplo 1, se llevaron a cabo la etapa 1 y la etapa 2. Se siguieron los mismos procedimientos que en la etapa 1 y la etapa 2 del ejemplo 1, excepto porque en la etapa 1 se cambiaron la cantidad de carga de la pulpa secada en forma de astillas y el tiempo para el tratamiento mediante una máquina de pulverización, así como en la etapa 2 se cambiaron la cantidad de carga de NaOH en forma de polvo, la cantidad de carga de agua y el tiempo de envejecimiento tal como se muestra en la tabla 1. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo 12 (Producción de celulosa alcalina)

Se transfirió la pulpa en forma de polvo (1 g) obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 del ejemplo 4 a una mano de mortero. A esto se le añadieron 0,61 g de disolución acuosa de NaOH al 39,5% (esta cantidad de NaOH corresponde a 1,0 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II), y esta cantidad de agua corresponde al 38% con relación a la celulosa de materia prima (II)); después de eso, se mezcló esta mezcla usando una mano de mortero a temperatura ambiente durante 1 minuto y entonces se transfirió a un tubo con tapón de rosca de 50 ml n.º 7 (nombre comercial, fabricado por Maruemu Corp.). Entonces, se reemplazó el aire dentro del tubo por nitrógeno; y después de taparse el tubo, se llevó a cabo el envejecimiento en un baño de temperatura constante a 60°C durante 3 horas. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo 13 (Producción de celulosa alcalina)

Se usó la pulpa en forma de polvo obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 del ejemplo 4 para llevar a cabo la etapa 2. Se siguió el mismo procedimiento que en la etapa 2 del ejemplo 12 excepto porque se añadieron 1,02 g de disolución acuosa de NaOH al 24,3% (esta cantidad de NaOH corresponde a 1,0 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II), y esta cantidad de agua corresponde al 80% con relación a la celulosa de materia prima (II)) en la etapa 2. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo 14 (Producción de celulosa alcalina)

Etapa 1:

Se cargó la pulpa secada en forma de astillas (920 g) obtenida tal como se mencionó anteriormente (1500 como el grado de polimerización promedio, el 96,9% como el contenido de la  $\alpha$ -celulosa, el 3,1% como el contenido de agua y el 68% como la cristalinidad) en el molino de barras vibratorio FV-10 (volumen total de 35 litros con 63 barras compuestas por SUS 304 que tienen una forma de la sección transversal circular con un diámetro de barra de 30 mm, una longitud de barra de 510 mm y una razón de llenado del 70%, fabricado por Chuo Kakohki Co., Ltd.); y entonces se sometió al tratamiento mediante una máquina de pulverización durante 10 minutos con una amplitud de vibración de 8 mm, un número de rotaciones de 20 Hz y una temperatura de 10 a 40°C para obtener, como materia prima que contiene celulosa (II), la pulpa en forma de polvo que tiene una cristalinidad de la misma reducida (1198 como el grado de polimerización promedio y el 14% como la cristalinidad).

Etapa 2:

5 Se usó la pulpa en forma de polvo (1 g) obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 para llevar a cabo la etapa 2. Se siguió el mismo procedimiento que en la etapa 2 del ejemplo 12 excepto porque se añadieron 0,51 g de disolución acuosa de NaOH al 28,2% (esta cantidad de NaOH corresponde a 0,6 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II)), y esta cantidad de agua corresponde al 38% con relación a la celulosa de materia prima (II)) en la etapa 2, y porque se llevó a cabo el envejecimiento a 50°C. En la tabla 1 se muestran los resultados.

10

Ejemplos 15 (Producción de celulosa alcalina)

15 Se usó la pulpa en forma de polvo (1 g) obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 del ejemplo 8 para llevar a cabo la etapa 2. Se siguió el mismo procedimiento que en la etapa 2 del ejemplo 8 excepto porque no se llevó a cabo el envejecimiento en la etapa 2. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo comparativo 1 (Producción de celulosa alcalina)

20 Se usó la pulpa en forma de polvo (1 g) obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 del ejemplo 5 para llevar a cabo la etapa 2. Se siguió el mismo procedimiento que en la etapa 2 del ejemplo 5 excepto porque agua no se añadió agua en la etapa 2. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo comparativo 2 (Producción de celulosa alcalina)

25 Se usó la pulpa en forma de polvo (1 g) obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 del ejemplo 5 para llevar a cabo la etapa 2. Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 12 excepto porque se añadieron 1,69 g de disolución acuosa de NaOH al 14,1% (esta cantidad de NaOH corresponde a 1,0 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II)), y esta cantidad de agua corresponde al 150% con relación a la celulosa de materia prima (II)) en la etapa 2.

30

El grado de polimerización promedio de la celulosa alcalina y la celulosa en la mezcla de celulosa alcalina obtenida era de 790, y el índice de conversión en la celulosa alcalina era de 0,58. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo comparativo 3 (Producción de celulosa alcalina)

35 Se usó la pulpa en forma de polvo (1 g) obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 del ejemplo 7 para llevar a cabo la etapa 2. Se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 7 excepto porque se cambió la cantidad de adición de NaOH en forma de polvo a 0,12 g (esta cantidad corresponde a 0,5 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II)) en la etapa 2. En la tabla 1 se muestran los resultados.

40

Ejemplo comparativo 4 (Producción de celulosa alcalina)

45 Se usó la pulpa en forma de polvo (1 g) obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 del ejemplo 7 para llevar a cabo la etapa 2. Se siguió el mismo procedimiento que en la etapa 2 del ejemplo 14 excepto porque se usaron 0,49 g de disolución acuosa de NaOH al 24,6% (esta cantidad de NaOH corresponde a 0,5 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II)), y esta cantidad de agua corresponde al 38% con relación a la celulosa de materia prima (II)) en la etapa 2. En la tabla 1 se muestran los resultados.

50 Ejemplo comparativo 5 (Producción de celulosa alcalina)

Etapa 1:

55 En la etapa 1, se siguió el mismo procedimiento que en el ejemplo 7, excepto porque se cambió el tiempo para el tratamiento mediante una máquina de pulverización a 50 minutos. La cristalinidad era del 0%, y el grado de polimerización promedio de la pulpa en forma de polvo obtenida era de 630.

Etapa 2:

60 Se siguió el mismo procedimiento que en la etapa 2 del ejemplo 12 usando 1 g de la pulpa en forma de polvo obtenida en la etapa 1. En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo comparativo 6 (Producción de celulosa alcalina)

Etapa 1:

65 Se cargó la pulpa secada en forma de astillas (10 g) obtenida en la etapa de formación de astillas del ejemplo 1

5 (1500 como el grado de polimerización promedio, el 96,9% como el contenido de la  $\alpha$ -celulosa, el 3,1% como el contenido de agua y el 68% como la cristalinidad) en Xtream Mill MX-1200XTM (volumen total de 150 ml, fabricado por Waring Commercial Products, Inc.); y entonces se sometió esto al tratamiento de pulverización a 20°C con una velocidad de rotación de 24000 rpm durante 15 segundos para obtener la pulpa en forma de polvo (1413 como el grado de polimerización promedio y el 68% como la cristalinidad).

Etapa 2:

10 Se siguió el mismo procedimiento que en la etapa 2 del ejemplo 2, excepto porque se usó 1 g de la pulpa en forma de polvo obtenida en la etapa 1. El grado de polimerización promedio de la celulosa alcalina y la celulosa en la mezcla de celulosa alcalina obtenida que se obtuvo mediante envejecimiento era de 1100, y el índice de conversión en la celulosa alcalina era de 0,37. En la tabla 1 se muestran los resultados.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Etapa 1				Etapa 2				Mezcla de celulosa alcalina					
	Tratamiento mediante máquina de pulverización				Pulpa en forma de polvo						Envejecimiento			
	Aparato	Cantidad de carga de pulpa secada en forma de astillas (g)	Tiempo de tratamiento (min)	Cristalinidad (%)	Grado de polimerización promedio	Forma	Cantidad de adición (g)	Cantidad de adición (mol) <sup>10</sup>	Cantidad de adición (g)	Cantidad de adición (%) <sup>11</sup>	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Grado de polimerización promedio <sup>13</sup>	Índice de conversión en celulosa alcalina
Ejemplo 1	Molino de barras <sup>1</sup>	200	8	52	1261	Polvo	0,19	0,8	0,35	36	60	3	865	0,78
Ejemplo 2	Molino de barras <sup>1</sup>	200	8	52	1261	Polvo	0,24	1,0	0,35	36	60	3	917	0,77
Ejemplo 3	Molino de barras <sup>1</sup>	200	8	52	1261	Polvo	0,29	1,2	0,35	36	60	3	898	0,73
Ejemplo 4	Molino de barras <sup>1</sup>	200	24	29	1188	Polvo	0,19	0,8	0,35	36	60	3	963	0,81
Ejemplo 5	Molino de barras <sup>1</sup>	200	24	29	1188	Polvo	0,24	1,0	0,35	36	60	1	1017	0,86
Ejemplo 6	Molino de barras <sup>1</sup>	200	24	29	1188	Polvo	0,29	1,2	0,35	36	60	1	960	0,85
Ejemplo 7	Molino de barras <sup>1</sup>	100	20	11	984	Polvo	0,19	0,8	0,35	36	60	1	916	0,85
Ejemplo 8	Molino de barras <sup>1</sup>	100	20	11	984	Polvo	0,24	1,0	0,35	36	60	1	847	0,89
Ejemplo 9	Molino de barras <sup>1</sup>	100	20	11	984	Polvo	0,29	1,2	0,35	36	60	1	828	0,95
Ejemplo 10	Molino de barras <sup>1</sup>	100	20	11	984	Polvo	0,36	1,5	0,35	36	60	1	794	0,93
Ejemplo 11	Molino de barras <sup>1</sup>	200	24	29	1188	Polvo	0,24	1,0	0,35	36	60	3	885	0,84
Ejemplo 12	Molino de barras <sup>1</sup>	200	24	29	1188	Disolución <sup>4</sup>	0,61	1,0	-	(38) <sup>12</sup>	60	3	918	0,80
Ejemplo 13	Molino de barras <sup>1</sup>	200	24	29	1188	Disolución <sup>5</sup>	1,02	1,0	-	(80) <sup>12</sup>	60	3	919	1,00
Ejemplo 14	Molino de barras <sup>2</sup>	920	10	14	1198	Disolución <sup>6</sup>	0,51	0,6	-	(38) <sup>12</sup>	50	3	896	0,72
Ejemplo 15	Molino de barras <sup>1</sup>	100	20	11	984	Polvo	0,24	1,0	0,35	36	-	-	916	0,84
Ejemplo comparativo <sub>1</sub>	Molino de barras <sup>1</sup>	200	24	29	1188	Polvo	0,24	1,0	-	-	60	3	1082	0,52
Ejemplo comparativo <sub>2</sub>	Molino de barras <sup>1</sup>	200	24	29	1188	Disolución <sup>7</sup>	1,69	1,0	-	(150) <sup>12</sup>	60	3	790	0,58



Ejemplo comparativo 3	Molino de barras <sup>1</sup>	100	20	11	984	Polvo	0,12	0,5	0,35	36	60	6	543	0,52
Ejemplo comparativo 4	Molino de barras <sup>1</sup>	100	20	11	984	Disolución <sup>8</sup>	0,49	0,5	-	(38) <sup>12</sup>	50	3	681	0,50
Ejemplo comparativo 5	Molino de barras <sup>1</sup>	100	50	0	630	Disolución <sup>4</sup>	0,61	1,0	-	(38) <sup>12</sup>	60	3	451	0,94
Ejemplo comparativo 6	MX-1200 <sup>3</sup>	10	0,25	68	1413	Polvo	0,24	1,0	0,35	36	60	3	1100	0,37

\*1: MB-1, fabricado por Chuo Kakohki Co., Ltd. \*2: FV-10, fabricado por Chuo Kakohki Co., Ltd. Inc. \*3: Xstream Mill MX-1200XTM, fabricado por Waring Commercial Products, Inc.

\*4: Disolución de NaOH acuosa al 39,5% \*5: Disolución de NaOH acuosa al 24,3% \*6: Disolución de NaOH acuosa al 28,2%

\*7: Disolución de NaOH acuosa al 14,1% \*8: Disolución de NaOH acuosa al 24,6%

\*10: Cantidad relativa con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de material de partida (II) \*11: % en masa con relación a la celulosa de material de partida (II)

\*12: Cantidad de agua en la disolución de NaOH acuosa añadida (% en masa con relación a la celulosa de material de partida)

\*13: Grado de polimerización promedio de la celulosa alcalina y la celulosa en la mezcla de celulosa alcalina

A partir de los resultados mostrados en la tabla 1, según el método de producción de la presente invención, puede observarse que puede suprimirse la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima (I), y que puede obtenerse de manera eficaz la celulosa alcalina en forma de polvo que tiene un alto índice de conversión en la celulosa alcalina, aun que se reduzca la cantidad de uso del compuesto básico.

5

Ejemplo 16 (Producción de hidroxietilcelulosa)

Etapa 1:

10 Se cargó la pulpa secada en forma de astillas (200 g) obtenida en la etapa de formación de astillas del ejemplo 1 (1500 como el grado de polimerización promedio, el 96,9% como el contenido de la  $\alpha$ -celulosa, el 3,1% como el contenido de agua y el 68% como la cristalinidad) en el molino de barras vibratorio MB-1 (volumen total de 3,5 litros con 13 barras compuestas por SUS 304 que tienen una forma de la sección transversal circular con  $\phi$  de 30 mm, una longitud de barra de 218 mm y una razón de llenado del 57%, fabricado por Chuo Kakohki Co., Ltd.); y entonces se sometió esto al tratamiento mediante una máquina de pulverización durante 24 minutos con un número de rotaciones de 20 Hz, una amplitud de vibración de 8 mm y una temperatura de 20 a 70°C para obtener, como materia prima que contiene celulosa (II), la pulpa en forma de polvo que tiene una cristalinidad de la misma reducida (1188 como el grado de polimerización promedio, el 29% como la cristalinidad y el 3,1% como el contenido de agua).

15

20 Etapa 2:

Se transfirió la pulpa en forma de polvo (63 g) obtenida como la materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 a un mortero. A ésta se le añadieron mediante rociado 37,5 g de disolución acuosa de NaOH al 40,3% (esta cantidad de NaOH corresponde a 1,0 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II), y esta cantidad de agua corresponde al 37% con relación a la celulosa de materia prima (II)) durante 5 minutos. Después del rociado, se agitó esta mezcla en el mortero durante 1 minuto para obtener una mezcla de celulosa alcalina.

25

Etapa de reacción para la conversión en hidroxietil éter:

30 Se llevó la mezcla de celulosa alcalina (100,5 g) obtenida en la etapa 2 al reactor del tipo de mezcladora horizontal con cinta helicoidal hermético mostrado en la figura 1 (volumen de 1,1 litros, fabricado por Nitto Koatsu Co., Ltd.); y después de reemplazar el aire en el mismo por nitrógeno, se elevó la temperatura hasta 40°C con agitación. Entonces, se cargaron 50 g de óxido de etileno (EO) (esta cantidad corresponde a 3,0 mol con relación a 1 mol de AGU en la mezcla de celulosa alcalina) durante 5 horas mientras se mantenía la presión en el mismo a 0,05 MPa (presión manométrica) para llevar a cabo la reacción obteniendo de ese modo la hidroxietilcelulosa (HEC) en bruto.

35

Se tomó esta HEC en bruto (10,0 g) y se neutralizó mediante ácido acético. Para obtener el grado de sustitución del grupo etilenoxilo, se purificó la disolución neutralizada usando una membrana de diálisis (punto de corte de peso molecular de 1000); y entonces se secó por congelación esta disolución acuosa para obtener la HEC purificada.

40

Como resultado del análisis, el grado de sustitución del grupo etilenoxilo fue de 2,4; y por tanto, el rendimiento basado en el EO añadido fue del 81%. El grado de polimerización promedio fue de 1013 y la fracción soluble en agua fue del 88%.

45 Ejemplo comparativo 7 (Producción de hidroxietilcelulosa)

Etapa 1:

50 Se cargó la pulpa secada en forma de astillas (200 g) obtenida en la etapa de formación de astillas del ejemplo 1 (1500 como el grado de polimerización promedio, el 96,9% como el contenido de la  $\alpha$ -celulosa, el 3,1% como el contenido de agua y el 68% como la cristalinidad) en el molino de barras vibratorio MB-1 (volumen total de 3,5 litros con 13 barras compuestas por SUS 304 que tienen una forma de la sección transversal circular con  $\phi$  de 30 mm, una longitud de barra de 218 mm y una razón de llenado del 57%, fabricado por Chuo Kakohki Co., Ltd.); y entonces se sometió al tratamiento mediante una máquina de pulverización durante 24 minutos con un número de rotaciones de 20 Hz, una amplitud de vibración de 8 mm y una temperatura de 20 a 70°C para obtener, como materia prima que contiene celulosa (II), la pulpa en forma de polvo que tiene una cristalinidad de la misma reducida (1155 como el grado de polimerización promedio, el 18% como la cristalinidad y el 3,0% como el contenido de agua).

55

60 Etapa 2:

Se transfirió la pulpa en forma de polvo (63 g) obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 a un mortero. A ésta se le añadieron mediante rociado 30,2 g de disolución acuosa de NaOH al 25,0% (esta cantidad de NaOH corresponde a 0,5 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II), y esta cantidad de agua corresponde al 37% con relación a la celulosa de materia prima (II)) durante 5 minutos. Después del rociado, se agitó esta mezcla en el mortero durante 1 minuto para obtener una mezcla de celulosa alcalina.

65

Etapa de reacción de conversión en hidroxietil éter:

- 5 Se llevó la mezcla de celulosa alcalina (93,2 g) obtenida en la etapa 2 al reactor del tipo de mezcladora horizontal con cinta helicoidal hermético mostrado en la figura 1 (volumen de 1,1 litros, fabricado por Nitto Koatsu Co., Ltd.); y después reemplazar el aire en el mismo por nitrógeno, se elevó la temperatura hasta 40°C con agitación. Entonces, se cargaron 50 g de óxido de etileno (EO) (esta cantidad corresponde a 3,0 mol con relación a 1 mol de AGU en la mezcla de celulosa alcalina) durante 5 horas mientras se mantenía la presión en el mismo a 0,05 MPa (presión manométrica) para llevar a cabo la reacción obteniendo de ese modo la hidroxietilcelulosa (HEC) en bruto.
- 10 Se tomó esta HEC en bruto (10,0 g) y se neutralizó mediante ácido acético. Para obtener el grado de sustitución del grupo etilenoxilo, se purificó la disolución neutralizada usando una membrana de diálisis (punto de corte de peso molecular de 1000); y entonces se secó por congelación esta disolución acuosa para obtener la HEC purificada.
- 15 Como resultado del análisis, el grado de sustitución del grupo etilenoxilo fue de 2,4; y por tanto, el rendimiento basado en el EO añadido fue del 78%. El grado de polimerización promedio fue de 1076 y la fracción soluble en agua fue del 55%.

Ejemplo 17 (Producción de hidroxipropilcelulosa cationizada)

20 Etapa de formación de astillas:

- 25 Se cambió pulpa de madera en forma de hoja (Biofloc HV+ (1604 como el grado de polimerización promedio, el 93,0% como el contenido de la  $\alpha$ -celulosa, el 74% como la cristalinidad y el 7,0% como el contenido de agua), fabricada por Tembec Inc.) la forma de astillas que tenían un tamaño de 3 a 5 mm cuadrados mediante corte con la granuladora de hojas SGG-220 (fabricada por Horai Co., Ltd.).
- 30 Se secó la pulpa obtenida en forma de astillas en la secadora de vacío VO-402 (nombre comercial, fabricada por Advantec Toyo Kaisha, Ltd.) a 20 kPa y 105°C en la corriente de nitrógeno durante 2 horas para obtener la pulpa secada en forma de astillas (1604 como el grado de polimerización promedio, el 99,2% como el contenido de la  $\alpha$ -celulosa, el 74% como la cristalinidad y el 0,8% como el contenido de agua).

Etapa 1:

- 35 Se cargó la pulpa secada en forma de astillas (920 g) obtenida, tal como se mencionó anteriormente, en el molino de barras vibratorio FV-10 (volumen total de 35 litros con 63 barras compuestas por SUS 304 que tienen una forma de la sección transversal circular con un diámetro de barra de 30 mm, una longitud de barra de 510 mm y una razón de llenado del 70%, fabricado por Chuo Kakohki Co., Ltd.); y entonces se sometió esto al tratamiento mediante una máquina de pulverización durante 10 minutos con una amplitud de vibración de 8 mm, un número de rotaciones de 20 Hz y una temperatura de 10 a 40°C para obtener, como materia prima que contiene celulosa (II), 920 g de la pulpa en forma de polvo que tiene una cristalinidad de la misma reducida (1198 como el grado de polimerización promedio, el 14% como la cristalinidad y el 1,0% como el contenido de agua).
- 40

Etapa 2:

- 45 Después de cargar 460 g de la pulpa en forma de polvo obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 anterior en la mezcladora Loedige (volumen de 5 litros, fabricada por Matsubo Corp.), se roció durante 1,5 minutos con 266,8 g de disolución acuosa de NaOH al 42,5% (esta cantidad de NaOH corresponde a 1,0 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II), y esta cantidad de agua corresponde al 34% con relación a la celulosa de materia prima (II)) mientras se agitaba la mezcla a la velocidad de agitación de 250 rpm para las paletas de agitación principales y de 2500 rpm para las cuchillas de corte. Después del rociado, se elevó la temperatura interna de la misma hasta 50°C; y entonces se llevó a cabo el envejecimiento durante 3 horas con agitación para obtener una mezcla de celulosa alcalina.
- 50

Etapa de eterificación (Etapa de reacción de conversión en la hidroxipropilcelulosa):

- 55 Se calentó la mezcla de celulosa alcalina (720,5 g) obtenida en la etapa 2 hasta 50°C en la mezcladora Loedige mencionada anteriormente mientras se agitaba la mezcla a una velocidad de agitación de 50 rpm para las paletas de agitación principales y de 400 rpm para las cuchillas de corte; y entonces se añadieron a esto gradualmente 571,4 g de óxido de propileno (esta cantidad corresponde a 3,5 mol con relación a 1 mol de AGU en la mezcla de celulosa alcalina) durante 3,5 horas. Después de completarse la adición gradual, se llevó a cabo el envejecimiento a 50°C durante 2 horas.
- 60

Etapa de reacción de eterificación (Etapa de reacción de cationización):

- 65 Se llevó la mezcla de reacción (10,0 g) obtenida en la reacción de conversión en la hidroxipropilcelulosa mencionada anteriormente a un mortero; y entonces se añadieron a ésta 3,12 g de disolución acuosa al 65% de disolución de

cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio (fabricada por Yokkaichi Chemical Co., Ltd.) (esta cantidad corresponde a 0,5 mol con relación a 1 mol de AGU que constituye el esqueleto de celulosa del compuesto que tiene el esqueleto de celulosa en la mezcla de reacción obtenida mediante la reacción de conversión en la hidroxipropilcelulosa) y 0,61 g de agua sometida a intercambio iónico. Después de mezclarse esto durante 5 minutos mediante una mano de mortero, se transfirió la mezcla resultante a un tubo con tapón de rosca de 50 ml n.º 7 (nombre comercial, fabricado por Maruemu Corp.); y entonces, después de que se reemplazara el aire en el mismo por nitrógeno seguido por el tapado del tubo, se llevó a cabo el envejecimiento en un baño de temperatura constante a 50°C durante 5 horas para obtener la C-HPC en bruto.

Se tomó esta C-HPC en bruto (10,0 g) y se neutralizó mediante ácido láctico. Para obtener los grados de sustitución del grupo propilenoxilo, se purificó la disolución neutralizada usando una membrana de diálisis (punto de corte de peso molecular de 1000); y entonces se secó por congelación esta disolución acuosa para obtener la C-HPC purificada.

Los resultados del análisis mostraron que el grado de sustitución del grupo propilenoxilo de C-HPC fue de 2,0, el grado de sustitución del grupo catiónico fue de 0,17, el grado de polimerización promedio fue de 952 y la fracción soluble en agua de la C-HPC purificada fue del 91,4%.

Ejemplo 18 (Producción de hidroxipropilcelulosa cationizada)

Etapa 1:

Se siguió el mismo procedimiento que en la etapa 1 del ejemplo 17 para obtener la pulpa en forma de polvo (II) (1198 como el grado de polimerización promedio, el 14% como la cristalinidad y el 1,0% como el contenido de agua).

Etapa 2:

Después de cargar 333 g de la pulpa en forma de polvo obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 anterior en la mezcladora Loedige (volumen de 5 litros, fabricada por Matsubo Corp.), se roció con 248,7 g de disolución acuosa de NaOH al 33% (esta cantidad de NaOH corresponde a 1,0 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II)), y esta cantidad de agua corresponde al 50% con relación a la celulosa de materia prima (II) durante 20 segundos mientras se agitaba la mezcla a una velocidad de agitación de 250 rpm para las paletas de agitación principales y de 2500 rpm para las cuchillas de corte. Después del rociado, se elevó la temperatura interna de la misma hasta 50°C; y entonces se llevó a cabo el envejecimiento durante 2 horas con agitación para obtener la mezcla de celulosa alcalina.

Etapa de eterificación (Etapa de reacción de conversión en la hidroxipropilcelulosa):

En la mezcladora Loedige anterior que contenía 581,7 g de la mezcla de celulosa alcalina obtenida en la etapa 2, se cargaron 50 g de isopropanol (esta cantidad corresponde al 15% con relación a la celulosa de materia prima (II)) como disolvente no acuoso mientras se agitaba la mezcla a 50 rpm para las paletas principales y a 400 rpm para las cuchillas de corte; y entonces, después de agitarse durante 10 minutos, se añadieron gradualmente en la misma 393,9 g de óxido de propileno (esta cantidad corresponde a 3,3 mol con relación a 1 mol de AGU en la mezcla de celulosa alcalina) durante 3,5 horas. Después de completarse la adición gradual, se llevó a cabo el envejecimiento a 50°C durante 2 horas. Después de completarse la reacción, se eliminó el isopropanol mediante destilación a presión reducida.

Etapa de reacción de eterificación (Etapa de reacción de cationización):

Se llevó la mezcla de reacción (10,0 g) obtenida en la reacción de conversión en la hidroxipropilcelulosa mencionada anteriormente a un mortero; y entonces se añadieron a esto 3,53 g de disolución acuosa al 65% de disolución de cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio (fabricada por Yokkaichi Chemical Co., Ltd.) (esta cantidad corresponde a 0,5 mol con relación a 1 mol de AGU que constituye el esqueleto de celulosa del compuesto que tiene el esqueleto de celulosa en la mezcla de reacción obtenida mediante la reacción de conversión en la hidroxipropilcelulosa) y 0,64 g de agua sometida a intercambio iónico. Después de mezclarse esto durante 5 minutos mediante una mano de mortero, se transfirió la mezcla resultante a un tubo con tapón de rosca de 50 ml n.º 7 (nombre comercial, fabricado por Maruemu Corp.); y entonces, después de reemplazar el aire en el mismo por nitrógeno seguido por el tapado del tubo, se llevó a cabo el envejecimiento en un baño de temperatura constante a 50°C durante 5 horas para obtener la C-HPC en bruto.

Se tomó esta C-HPC en bruto (10,0 g) y se neutralizó mediante ácido láctico. Para obtener los grados de sustitución del grupo propilenoxilo, se purificó la disolución neutralizada usando una membrana de diálisis (punto de corte de peso molecular de 1000); y entonces se secó por congelación esta disolución acuosa para obtener la C-HPC purificada.

Los resultados del análisis mostraron que el grado de sustitución del grupo propilenoxilo de C-HPC fue de 1,9, el

grado de sustitución del grupo catiónico fue de 0,24, el grado de polimerización promedio fue de 873 y la fracción soluble en agua de la C-HPC purificada fue del 93,4%.

Ejemplo 19 (Producción de carboximetilcelulosa)

5

Etapas de producción de astillas:

10 Se cambió pulpa de madera en forma de hoja (Biofloc HV+ (1604 como el grado de polimerización promedio, el 93,0% como el contenido de la  $\alpha$ -celulosa, el 74% como la cristalinidad y el 7,0% como el contenido de agua), fabricada por Tembec Inc.) a la forma de astillas que tenían un tamaño de 3 a 5 mm cuadrados mediante corte con la granuladora de hojas SGG-220 (fabricada por Horai Co., Ltd.).

15 Se secó la pulpa obtenida en forma de astillas en la secadora de vacío VO-402 (nombre comercial, fabricada por Advantec Toyo Kaisha, Ltd.) a 20 kPa y 105°C en la corriente de nitrógeno durante 2 horas para obtener la pulpa secada en forma de astillas (1604 como el grado de polimerización promedio, el 99,2% como el contenido de la  $\alpha$ -celulosa, el 74% como la cristalinidad y el 0,8% como el contenido de agua).

Etapas 1:

20 Se cargó la pulpa secada en forma de astillas obtenida tal como se mencionó anteriormente (920 g) en el molino de barras vibratorio FV-10 (volumen total de 35 litros con 63 barras compuestas por SUS 304 que tienen una forma de la sección transversal circular con un diámetro de barra de 30 mm, una longitud de barra de 510 mm y una razón de llenado del 70%, fabricado por Chuo Kakohki Co., Ltd.); y entonces se sometió esto al tratamiento mediante una máquina de pulverización durante 10 minutos con una amplitud de vibración de 8 mm, un número de rotaciones de 25 20 Hz y una temperatura de 10 a 40°C para obtener, como materia prima que contiene celulosa (II), 920 g de la pulpa en forma de polvo que tiene una cristalinidad de la misma reducida (1198 como el grado de polimerización promedio, el 14% como la cristalinidad y el 1,0% como el contenido de agua).

Etapas 2:

30 Después de cargarse 100,0 g de la pulpa en forma de polvo obtenida como materia prima que contiene celulosa (II) en la etapa 1 anterior en un mortero, se mezcló con 96,9 g de disolución acuosa de NaOH al 27,7% (esta cantidad de NaOH corresponde a 1,10 mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II), y esta cantidad de agua corresponde al 70% con relación a la celulosa de materia prima (II)) durante 5 minutos. Se cargó la mezcla 35 obtenida en la amasadora PNV-1 (nombre comercial, volumen de 1 litro, fabricada por Irie Shokai Co., Ltd.); y entonces se produjo un vacío (de aproximadamente 50 kPa) y se volvió a la presión normal mediante nitrógeno. Se repitió tres veces este procedimiento de producción de un vacío y vuelta a la presión normal mediante nitrógeno, de modo que se reemplazó el aire en la misma por nitrógeno. Después de eso, se elevó la temperatura de la misma hasta 50°C; y entonces se agitó durante 3 horas para el envejecimiento para obtener la mezcla de celulosa alcalina.

40

Etapas de reacción de conversión en la carboximetilcelulosa:

45 Después de disminuirse la temperatura dentro de la amasadora hasta 25°C, se añadieron 71,9 g de ácido monocloroacético de sodio (esta cantidad corresponde a 1,00 mol con relación a 1 mol AGU en la mezcla de celulosa alcalina) a la misma; y entonces, dentro de la amasadora se produjo un vacío (de aproximadamente 50 kPa) y se volvió a la presión normal mediante nitrógeno. Se repitió tres veces este procedimiento de producción de un vacío y vuelta a la presión normal mediante nitrógeno, de modo que se reemplazó el aire en la misma por nitrógeno. Después de eso, se elevó la temperatura de la misma hasta 60°C; y entonces se agitó durante 3 horas. 50 Después de confirmarse mediante HPLC que se había consumido el 98% o más del ácido monocloroacético añadido, se enfrió hasta temperatura ambiente; y entonces se extrajo el producto de la amasadora. Entonces, después de dispersarse el producto en 1000 ml de metanol acuoso al 70%, se neutralizó el hidróxido de sodio en exceso añadiendo 3,7 g de ácido acético. Entonces, a esto se le añadieron 3000 ml de metanol acuoso al 70%; y entonces, se agitó la mezcla resultante para disolver la sal como subproducto, las sustancias sin reaccionar, etcétera. Se filtró la suspensión obtenida mediante un papel de filtro (se usó papel de filtro cualitativo n.º 2 (nombre 55 comercial), fabricado por Toyo Roshi Kaisha, Ltd.); y entonces se lavó la torta después de la filtración mediante 1000 ml de acetona y entonces se secó a presión reducida (de aproximadamente 70 kPa) a 60°C en la corriente de nitrógeno durante 15 horas para obtener 128,3 g de CMC. El grado de sustitución del grupo carboximetilo en la CMC obtenida fue de 0,68.

[Tabla 2]

Tabla 2

	Etapa 2					Reacción de eterificación			Éter de celulosa							
	Disolvente		Agente de eterificación		Índice de conversión en celulosa alcalina	Cantidad de agua (%) <sup>3</sup>	NaOH (mol) <sup>2</sup>	Cantidad de agua (%) <sup>3</sup>	Clase <sup>5</sup>	% en masa <sup>4</sup>	Reactante <sup>5</sup>	Cantidad de carga (mol) <sup>6</sup>	Grado de sustitución de grupo éter	Grado de polimerización promedio	Fracción soluble en agua (%)	Rendimiento (%) <sup>7</sup>
Ejemplo 16			1,0	37	0,84				-	EO	3,0	2,4	1013	88	81	
Ejemplo 17			1,0	34	0,85				-	PO/HAC	3,5/0,5	2,0/0,17	952	91,4	57/34 <sup>8</sup>	
Ejemplo 18			1,0	50	1,00	IPA	15			PO/HAC	3,3/0,5	1,9/0,24	873	93,4	57/48 <sup>8</sup>	
Ejemplo 19			1,1	70	0,89				-	Monocloracetato de Na	1,0	0,68	1163	99,8	68	
Ejemplo comparativo 7			0,5	37	0,50				-	EO	3,0	2,4	1076	55	78	

\*1: Grado de polimerización promedio de la materia prima que contiene celulosa (II)

\*2: Con relación a 1 mol de AGU de la celulosa de materia prima (II)

\*3: % en masa con relación a la celulosa de materia prima (II)

\*4: Cantidad con relación a la celulosa de materia prima (II)

\*5: EO: óxido de etileno, PO: óxido de propileno,

HAC: sal de cloruro de 1-cloro-2-hidroxipropano-3-trimetilamonio

IPA: isopropanol

\*6: Con relación a 1 mol de AGU de la mezcla de celulosa alcalina

\*7: Basado en el agente de eterificación añadido \*8: Rendimiento basado en el PO añadido/rendimiento basado en la HAC añadida

En la tabla 2 se muestran los resultados de los ejemplos 16 a 19 y el ejemplo comparativo 7. A partir de la tabla 2, queda claro que, según el método de producción de la presente invención, puede obtenerse el éter de celulosa con supresión de la disminución en el grado de polimerización de la celulosa y con excelente solubilidad en agua a pesar de la cantidad de uso reducida del compuesto básico.

5

**Aplicabilidad industrial**

Según el método de producción de la presente invención, pueden producirse de manera eficaz una celulosa alcalina y un éter de celulosa que tienen una supresión de la disminución en el grado de polimerización durante la producción de los mismos con alta productividad. El éter de celulosa así obtenido puede usarse como componente para composiciones de limpieza tales como un champú, un aclarado, un tratamiento y un acondicionador; para composiciones cosméticas tales como una loción lechosa y una crema; un composición suavizante para prendas de ropa; etcétera. Además, puede usarse ampliamente en campos tales como un agente de activación polimérico, un agente dispersante, un emulsionante, un modificador, un floculante y un controlador de la viscosidad.

10

15

**Explicación de los números de referencia**

1: Reactor

20

2: Paletas de agitación

3: Orificio de carga de materia prima

4: Orificio de carga de óxido de etileno

25

5: Orificio de descarga de óxido de etileno

6: Orificio de entrada de medio de calentamiento

30

7: Orificio de salida de medio de calentamiento

## REIVINDICACIONES

1. Método para producir una celulosa alcalina que comprende:
  - 5 la etapa 1 en la que una materia prima que contiene celulosa (I) se trata mediante una máquina de pulverización obteniendo de ese modo una materia prima que contiene celulosa (II) que contiene una celulosa que tiene una cristalinidad en el intervalo del 10 al 55%, y
    - 10 la etapa 2 en la que la materia prima que contiene celulosa (II) obtenida en la etapa 1 se añade mediante un compuesto básico, estando la cantidad del mismo en el intervalo de 0,6 a 1,5 mol con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa que constituye dicha celulosa así como mediante agua, estando la cantidad de la misma en el intervalo del 20 al 100% en masa con relación a dicha celulosa y, después de la adición del compuesto básico y agua, se lleva a cabo envejecimiento en el intervalo de temperatura de 35 a 90°C y durante el intervalo de tiempo de 0,1 a 24 horas, obteniendo de ese modo una celulosa alcalina.
  - 15 2. Método para producir la celulosa alcalina según la reivindicación 1, en el que la cristalinidad de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (II) después del tratamiento mediante una máquina de pulverización en la etapa 1 es del 40% o menos.
  - 20 3. Método para producir la celulosa alcalina según la reivindicación 1 ó 2, en el que el tratamiento mediante una máquina de pulverización en la etapa 1 se lleva a cabo usando una máquina de pulverización seleccionada del grupo que consiste en un molino de cilindros, un molino de rodillos verticales, un molino de medio dirigido por recipiente, un molino de agitación de medio y un molino de cizalladura por compresión.
  - 25 4. Método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la cristalinidad de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (I) en la etapa 1 es del 60% o más, y del 95% o menos.
  - 30 5. Método para producir la celulosa alcalina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de agua en la materia prima que contiene celulosa (I) en la etapa 1 está en el intervalo del 0 al 10% en masa con relación a la celulosa.
  - 35 6. Método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto básico es un hidróxido de metal alcalino.
  7. Método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la cantidad del compuesto básico que ha de añadirse en la etapa 2 es de 0,7 o más en mol, con relación a 1 mol de la unidad de anhidroglucosa que constituye la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (II).
  - 40 8. Método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se lleva a cabo el envejecimiento a 40°C o más.
  - 45 9. Método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se lleva a cabo el envejecimiento a 75°C o menos.
  - 50 10. Método para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el grado de polimerización promedio de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (I) en la etapa 1 es de 100 o más, y de 10000 o menos.
  - 55 11. Método para producir un éter de celulosa que comprende: producir una celulosa alcalina mediante el método de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y hacer reaccionar la celulosa alcalina con un agente de eterificación.
  - 60 12. Método para producir el éter de celulosa según la reivindicación 11, en el que la celulosa alcalina y el agente de eterificación se hacen reaccionar en presencia de un disolvente no acuoso, estando la cantidad del mismo en el intervalo del 1 al 100% en masa con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (I).
  - 65 13. Método para producir el éter de celulosa según la reivindicación 11 ó 12, en el que el agente de eterificación es una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en óxido de etileno, óxido de propileno, glicidol, ácido cloroacético, sal de cloroacetato de sodio, sal de cloruro de glicidiltrimetilamonio y sal de cloruro de 1-cloro-2-hidroxiopropano-3-trimetilamonio.
  14. Método para producir el éter de celulosa según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en el que la



cantidad de uso del agente de eterificación está en el intervalo de 0,001 a 50 mol con relación a 1 mol total de la unidad de anhidroglucosa de la celulosa y de la unidad de anhidroglucosa de la celulosa alcalina en la mezcla que contiene celulosa alcalina producida mediante el método de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

- 5
15. Método para producir el éter de celulosa según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el disolvente no acuoso es una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en un alcohol inferior secundario o terciario que tiene de 3 a 4 átomos de carbono, una cetona que tiene de 3 a 6 átomos de carbono, un éter y un disolvente polar no protónico.

10

FIG. 1

