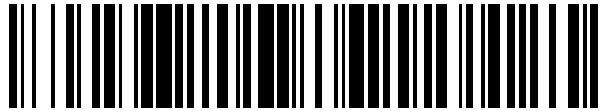


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 577 386**

51 Int. Cl.:

C08B 15/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2003 E 03700823 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 1470162**

54 Título: **Método para elaborar carbamato de celulosa**

30 Prioridad:

29.01.2002 FI 20020163
08.01.2003 FI 20030027

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.07.2016

73 Titular/es:

TEKNOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS VTT OY
(100.0%)
Vuorimiehentie 3
02150 Espoo, FI

72 Inventor/es:

VALTA, KYÖSTI y
SIVONEN, EINO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 577 386 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 elaborar carbamato de celulosa

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un método para elaborar carbamato de celulosa en cuyo se deja que la celulosa reaccione con un agente auxiliar y urea.

El carbamato de celulosa puede ser usado además como una disolución alcalina, de la misma forma que la celulosa de viscosa, por ejemplo en la elaboración de fibras y películas y para reforzar productos de papel, regenerando las fibras de celulosa a partir de la disolución, como se hace en el procedimiento de la viscosa. Otra posibilidad es usarlo solo precipitando como fibras o películas de carbamato.

10 **Antecedentes técnicos**

La elaboración de fibras y películas a partir de celulosa por el procedimiento de la viscosa se conoce desde hace más de cien años. Incluso en la actualidad, casi todas las fibras con base de celulosa se elaboran mediante el método de la viscosa. Es un método conocido por el que se obtienen varias propiedades del producto final variando el material y los parámetros del procedimiento. Sin embargo, el método de la viscosa implica inconvenientes significativos: la preparación de la disolución de hilatura incluye etapas de trabajo laboriosas, el disulfuro de carbono usado para la disolución es tóxico, inflamable y combustible, y es difícil de recuperar. Además, parte del disulfuro de carbono se descompone formando sulfuro de hidrógeno que también es tóxico y explosivo. Además, la disolución de viscosa es un producto inestable, por lo que no se puede almacenar como producto intermedio, sino que todas las etapas de la elaboración deben ser realizadas sin demora desde el principio al fin, manteniendo la masa a baja temperatura.

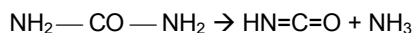
20 Se conocen varios intentos para sustituir el método de la viscosa con un método más ecológico. El más prometedor ha sido la conversión de celulosa en carbamato de celulosa por medio de urea (véase, por ejemplo, D. Klemm *et al.*, *Comprehensive Cellulose Chemistry*, Wiley-VCH 1998). A pesar de sus obvias ventajas y varios intentos conocidos, este método ha permanecido sin embargo a escala de laboratorio. Las razones incluyen problemas en la homogeneidad del producto, la recuperación y los residuos de los agentes auxiliares orgánicos (p. ej., hidrocarburos) y/o disolventes (normalmente amoníaco) usados, las propiedades de los productos finales (principalmente fibras), que no han sido más que satisfactorias, y los costes de operación de los métodos desarrollados.

30 Los intentos conocidos para proporcionar un método de elaboración de carbamato de celulosa se han basado en el empapamiento de hojas de pulpa en una disolución alcalina (mercerización) que incluye, en algunos casos, una adición de amoníaco y/u otros disolventes o aceleradores. Después de la mercerización, la pulpa parcialmente secada por compresión, se trata en una disolución de urea, que puede incluir una adición de un agente de alcalinización, normalmente también amoníaco y posibles disolventes o sales. Finalmente, se realiza la reacción entre la urea y la pulpa en un horno a una temperatura de aproximadamente 130°C. Los métodos han requerido la mejor celulosa viscosa cuyo nivel de GP ha sido reducido, por ejemplo, por curado prolongado en una disolución de mercerización o por irradiación con anterioridad. Los ejemplos de los procedimientos descritos anteriormente se presentan en las patentes FI 61033, EP 0402606 y WO 00/08060.

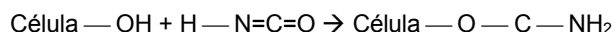
40 Uno de los primeros ejemplos para elaborar carbamato de celulosa se presenta en la patente estadounidense 2.134.825. Utiliza una disolución acuosa de urea e hidróxido de sodio, con la que primero se impregnan las hojas de pulpa. Después de la impregnación, sedimentación y compresión, la masa se seca y se calienta en un horno para obtener una reacción entre la celulosa y la urea. La patente presenta varios productos químicos para aumentar la absorción y reducir la tendencia a la gelificación de la disolución. Esta patente también presenta el uso de peróxido de hidrógeno con el objetivo de reducir la viscosidad de la disolución. Sin embargo, las pulpas elaboradas según la patente solo han sido parcialmente solubles de tal forma que quedan una gran cantidad de fibras sin reaccionar en la disolución, bloqueando la boquilla de hilatura. Esto es probablemente debido a la irregularidad de la sustitución.

45 En todos los métodos conocidos para la elaboración de carbamato de celulosa, se usa una disolución alcalina (hidróxido de sodio acuoso) para activar (hinchamiento) la pulpa, como en la mercerización convencional de la pulpa. Una excepción a esto, la patente estadounidense 2.134.825 experimenta el uso del peróxido de hidrógeno, con y sin hidróxido de sodio, para activar la pulpa con el objetivo de reducir la viscosidad de la disolución.

50 El carbamato de celulosa es soluble en álcalis con un grado de sustitución de 0,2 a 0,3. La formación de carbamato de celulosa comienza cuando la mezcla de celulosa y urea se calienta a una temperatura que supera el punto de fusión de la última (133°C). Cuando se calienta, la urea se descompone en ácido isocianico y amoníaco según la siguiente fórmula de reacción:



El ácido isocianico es muy reactivo y forma carbamatos con los grupos hidroxilo de la celulosa como sigue:



Las reacciones laterales posibles incluyen la reacción de la urea con el ácido isocianico para dar un biuret, o la formación de ácido cianúrico y otros productos de polimerización del ácido isocianico.

Descripción general de la invención

5 El objetivo de la invención es comenzar a partir de los puntos de partida de dicha patente estadounidense 2.134.825 pero aplicar una nueva técnica de procesamiento para eliminar los problemas implicados en la calidad del producto y proporcionar varios parámetros para el control de las propiedades del producto final. El objetivo de la invención también es presentar un método por el que es posible preparar disoluciones y productos finales de alta calidad también cuando se parte de pulpa de madera ordinaria y barata. Para lograr estos objetivos, la invención se caracteriza por lo que se presentará en la reivindicación 1. En el método según la invención, se deja que la celulosa reaccione con el agente auxiliar y con urea con un contenido de materia seca elevado y sin ningún disolvente orgánico u otros agentes auxiliares. En el método, la penetración de los productos químicos en la fibra, la homogenización de la pulpa, la reducción de la cristalinidad de la pulpa, el ajuste del GP del producto, y parcialmente también la reacción, se producen por trabajo mecánico. La reacción se completa en un horno. Algunos modos de realización preferidos de la invención se describirán en las otras reivindicaciones.

El agente auxiliar usado en la reacción es un agente de alcalinización, tal como un hidróxido de metal alcalino o peróxido de hidrógeno. Cuando se usa peróxido de hidrógeno, este puede remplazar parcial o totalmente al hidróxido de metal alcalino en el pretratamiento de la pulpa antes de la adición de la urea líquida.

20 En el método según la invención, la penetración del agente auxiliar y la urea en la celulosa puede ser mejorada en un dispositivo de trabajo mecánico. Con el trabajo mecánico los haces de fibra se desintegran, los poros de la fibra se abren y el líquido penetra en la fibra. El agente auxiliar activa la fibra y contribuye a la penetración de la urea. El trabajo mecánico también se usa para la homogeneización de la mezcla de pulpa y productos químicos. El dispositivo de trabajo mecánico es particularmente una prensa de tamiz, un agitador de rodillos o una extrusora. La reacción se realiza en una mezcla que contiene un líquido. Su contenido en la mezcla es de menos de 30%, preferiblemente menos de 25% y lo más preferiblemente menos de 22%. Por ejemplo, más de 50%, ventajosamente más de 70%, preferiblemente más de 90% y lo más preferiblemente todo el líquido es agua. La celulosa usada puede ser, por ejemplo, pulpa de madera, pulpa soluble o línteres. La celulosa usada como material básico es preferiblemente celulosa finamente triturada (tamaño de partícula, por ejemplo, menor de 0,7 mm). El tamaño de partícula se indica en función de la luz de la malla del tamiz a través del que las partículas pasan durante la trituración.

35 El dispositivo de procesamiento es un dispositivo de trabajo mecánico, en el que la mezcla se comprime, se frota y se estira varias veces. En particular, el dispositivo de trabajo puede ser una prensa de tamiz, un agitador de rodillos que opera de forma continua o una extrusora. Gracias a la energía térmica producida durante el trabajo mecánico y/o introducida en el sistema desde el exterior, la temperatura de la mezcla puede ser elevada hasta un nivel tal que la reacción real también pueda ser iniciada y realizada, al menos parcialmente, en el dispositivo de trabajo mecánico. En el método de trabajo mecánico es típico que las fibras de celulosa, junto con los otros ingredientes de la mezcla, deben pasar varias veces por el mismo evento de trabajo, cuando se examina la migración de una sola fibra.

40 El agente de alcalinización usado como agente auxiliar puede ser, particularmente, un hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio. El agente de alcalinización puede añadirse a la mezcla de reacción, por ejemplo, en una disolución acuosa y/o en estado seco. El agente de alcalinización puede ser añadido antes de la urea o parcial o totalmente de forma simultánea con la urea. La urea puede ser añadida en estado seco y/o en disolución acuosa. Las alimentaciones de sustancias líquidas pueden realizarse en forma atomizada o en un dispositivo de premezcla, por ejemplo un mezclador de lecho fluidizado, seguido por la reacción en el dispositivo de trabajo mecánico. El líquido, la urea y el agente auxiliar se dosifican en la celulosa en una proporción tal que el contenido de líquido en la mezcla es aumentado hasta el nivel inicial relativamente bajo mencionado anteriormente en el que se produce la absorción. Una parte de la urea también puede ser añadida en forma sólida.

45 Sorprendentemente, el hidróxido de metal alcalino, tal como hidróxido de sodio, se puede remplazar total o completamente con peróxido de hidrógeno (H₂O₂) en el pretratamiento de la pulpa antes de la adición de urea líquida. La elaboración de carbamato de celulosa no es exitosa con la disolución de urea sola. En particular, ha sido sorprendente que cuando se usa H₂O₂, la cantidad óptima de urea es menor que en un procedimiento correspondiente basado en NaOH. Además, la cantidad de peróxido de hidrógeno con respecto a la pulpa es menor que la cantidad correspondiente de NaOH. De lo que se ha dicho anteriormente, se deduce que la eficacia es mayor, el consumo de productos químicos es menor y la cantidad de material que se debe hacer circular en el lavado es menor. En combinación, esto compensará el elevado precio del H₂O₂ de forma que los costes totales del procedimiento de elaboración seguirá siendo menor que en un procedimiento correspondiente basado en NaOH. Los análisis de RMN e IR del carbamato de celulosa elaborado por el método muestran que el carbamato de celulosa es el mismo que en el caso de pulpa tratada con NaOH. El peróxido de hidrógeno actúa, como en las técnicas de procesamiento de celulosa conocidas (principalmente blanqueamiento), reduciendo el nivel del GP de la pulpa. El

nivel del GP se controla ahora de dos formas: por un lado, por la cantidad de H₂O₂ y, por otro lado, por el grado de trabajo mecánico.

5 En el método según la invención, en el que el agente de alcalinización se reemplaza totalmente con peróxido de hidrógeno, la penetración de los productos químicos en las fibras puede ser aumentada por el dispositivo de trabajo mecánico como en el caso del hidróxido de sodio. Las disoluciones así obtenidas son de al menos una calidad tan alta como en el caso del hidróxido de sodio. Sorprendentemente, se ha encontrado que la pulpa activada por medio del peróxido puede, después de la dosificación de los productos químicos, ser introducida directamente en el horno de reacción, sin trabajo mecánico, produciendo todavía disoluciones aplicables. Las disoluciones preparadas por este método pueden ser utilizadas en aplicaciones que permiten una pequeña cantidad de fibras restantes.

10 El peróxido de hidrógeno puede ser añadido antes de la urea, parcial o totalmente de forma simultánea con la urea. Puede añadirse en forma de una disolución acuosa. Las dosis de sustancias líquidas en la celulosa pueden proporcionarse de forma atomizada en un dispositivo de mezcla, por ejemplo un mezclador de lecho fluidizado, seguido si es necesario por trabajo mecánico y la reacción parcial en el dispositivo de trabajo mecánico. El contenido de líquido obtenido en la dosificación es bajo de la misma forma que cuando se usa un agente de alcalinización; es decir, el contenido de líquido en la mezcla es menos de 30%, preferiblemente menos de 25% y lo más preferiblemente menos de 22%. Por ejemplo, más de 50%, ventajosamente más de 70%, preferiblemente más de 90% y lo más preferiblemente todo el líquido es agua. La celulosa usada puede ser, por ejemplo, pulpa de madera, pulpa soluble o linteras de algodón. La celulosa usada como material inicial es preferiblemente celulosa finamente triturada (tamaño de partícula, por ejemplo, menor de 0,7 mm). El contenido de peróxido de hidrógeno con respecto a
15 20 al peso seco de la celulosa es normalmente al menos 1%, preferiblemente 1 a 12%.

En un aspecto de la invención, el dispositivo de trabajo mecánico es una prensa de tamiz o un mezclador de rodillos, que son fiables en su utilización y que no se atascan tan fácilmente como las extrusoras.

25 En una prensa de tamiz, la pulpa se prensa a través de canales. Normalmente se usan rodillos rotatorios para el prensado. La eficacia del prensado depende del diámetro y la longitud de los canales, el número de canales por área, así como la carga de la prensa sobre la pulpa a lo largo de la matriz canalizada. Hay una gran variedad de dichos dispositivos. La matriz canalizada puede ser rotatoria, colocada debajo de una prensa montada sobre un eje fijo. También puede haber varios rodillos. Los rodillos de la prensa también pueden estar dentro de una matriz cilíndrica rotatoria. Si es necesario, la matriz o los rodillos pueden ser calentados o enfriados.

30 Un mezclador de rodillos comprende dos rodillos que rotan en sentido opuesto uno con respecto al otro. La pulpa que debe ser mezclada se alimenta por la abertura formada por los rodillos, en la que la pulpa se adhiere como una alfombra sobre la superficie de un rodillo y se comprime varias veces en la abertura. En un mezclador de rodillos que opera continuamente, la pulpa se alimenta en un extremo de la abertura y la alfombra es arrastrada al extremo opuesto de la abertura. Para facilitar el arrastre, los rodillos pueden estar provistos de ranuras con paso de rosca poco profundo y resaltes con bajo paso de rosca, los rodillos pueden estar inclinados hacia el extremo de salida o
35 puede haber una velocidad diferentes entre los rodillos. El material de la superficie de los rodillos se elige de forma que la pulpa se adhiera como una alfombra uniforme al rodillo deseado. Si es necesario uno de los rodillos puede ser calentado o enfriado.

40 En un aspecto de la invención, cuando se usa trabajo mecánico, la pulpa se pasa varias veces, por ejemplo 2 a 10 veces, tal como 4 a 6 veces, a través del dispositivo de trabajo mecánico. Con la prensa de tamiz, esto puede implicar el cambio de la placa perforada después de pocas compresiones, o el uso de dos prensas diferentes una después de la otra.

45 En un aspecto de la invención, el tiempo total de procesamiento es menor de 30 minutos, ventajosamente menos de 20 minutos, preferiblemente menos de 15 minutos y lo más preferiblemente menos de 10 minutos. El tiempo de pre-mezcla es por ejemplo menos de 30 minutos, preferiblemente menos de 15 minutos y lo más preferiblemente menos de 10 minutos. El tiempo de secado y reacción dependerá de la temperatura en cuanto el tiempo puede ser reducido a temperaturas más elevadas.

50 En el método según la invención, no se necesitarán, por ejemplo, amoniaco, disolventes orgánicos ni otros agentes auxiliares. El agua, necesaria como medio, se suministra junto con los productos químicos que se deben añadir al sistema. Debido al elevado contenido en materia seca la mezcla, después del trabajo mecánico, puede ser transferida directamente en la etapa de reacción a un horno o similar a elevada temperatura, sin secado en una etapa intermedia.

55 Cuando se usa peróxido de hidrógeno como agente auxiliar, el trabajo mecánico no es necesariamente indispensable, dependiendo del uso. En este caso, es esencial que el contenido en líquido (contenido en agua) de la mezcla de reacción sea bajo, como se ha mencionado anteriormente. Después de la absorción para un tiempo dado con un contenido en líquido bajo, la mezcla que no ha sido trabajada mecánicamente se transfiere en la etapa de reacción al horno.

Descripción de los dibujos

En la parte siguiente, se describirán en detalle algunos modos de realización de la invención. Los dibujos adjuntos son parte de la descripción. En los dibujos,

- Figura 1 muestra, en tres vistas en sección transversal, una prensa de tamiz en la que se puede realizar la reacción según la invención, y
- Figura 2 muestra, en vistas superior y lateral, un mezclador de rodillos que opera de forma continua en el que se puede realizar la reacción según la invención.

Descripción detallada de algunos modos de realización de la invención

5 En la figura 1, se proporciona una prensa de tamiz 1 con un árbol de transmisión 3 colocado en un tanque 2 estacionario, con un eje de rodillo horizontal montado en el árbol y rodillos 4 montados sobre cojinetes en los extremos del eje. El fondo del tanque es una matriz 5 de placa perforada, frente al que ruedan los rodillos cuando el árbol de transmisión rota. La matriz de placa perforada es intercambiable. Los muros laterales del tanque y la matriz forman una envoltura a través de la que puede ser conducido un medio de transferencia de calor. Los rodillos también pueden estar equipados con dispositivos de transferencia de calor. Los rodillos rotatorios presan la pulpa suministrada en el tanque a través de los orificios de la matriz de placa perforada, con lo que la pulpa es comprimida en pellets. La eficacia del prensado depende del diámetro y de la longitud de los canales, el número de canales por área, así como de la carga de la prensa producida por los rodillos sobre la pulpa por encima de la matriz.

10 El mezclador de rodillos 6 mostrado en la figura 2 comprende dos rodillos adyacentes que rotan en direcciones opuestas: un rodillo de frotamiento 7 y un rodillo de pulpa 8. El material que debe ser prensado se adhiere a la superficie del rodillo de pulpa, prensándose varias veces en la abertura entre los rodillos cuando los rodillos rotan. Los rodillos están provistos de ranuras con paso de rosca poco profundo y resaltes con bajo paso de rosca para arrastrar el material al otro extremo de la abertura. Los rodillos están equipados con dispositivos de transferencia de calor.

20 En los siguientes ejemplos, se usarán varias formulaciones, y como método de trabajo mecánico se usará una prensa de tamiz. Será común a todos ellos que la dosificación de los productos químicos se hace en lotes en un mezclador de lecho fluidizado. Dependiendo de los productos químicos usados durante y después de la dosificación, puede ser necesario el enfriamiento de la pulpa. También los dispositivos de trabajo se pueden enfriar o calentar. La prensa de placa perforada se usa para homogenizar la pulpa y parcialmente para la reacción haciendo pasar la pulpa varias veces a través de la prensa. Esto se optimiza con respecto a la calidad requerida (GP, viscosidad, residuo de filtración).

La calidad del procedimiento se evaluó analizando la disolución de carbamato de celulosa disuelto en álcali por varios métodos. Según el caso, se usarán algunos o todos los métodos siguientes:

30 1) Grado de polimerización (GP), que da una estimación de las propiedades mecánicas y físicas del producto final (fibras y películas) y que se usa como medida del control de calidad en el procedimiento. Cuanto mayor sea el nivel de GP se deben usar disoluciones más diluida se el nivel de viscosidad está limitado debido a la aplicación. El nivel de GP óptimo y el contenido de celulosa deben encontrarse separadamente en cada caso. Normalmente, en la elaboración de las fibras de viscosa, el nivel de GP deseado está en el intervalo de 200 a 400. Para determinar el GP se usa aquí el método según la norma SCAN-CM 15:99. En el método, se determina la relación de viscosidad para evaluar el GP con bases empíricas (véase, p. ej., J. Gullichsen, H. Paulapuro, *Papermaking Science and Technology*, Fapet 2000).

40 2) Indicador de obstrucción Kw (residuo de filtración) representa el contenido de materia insoluble en la disolución. Esta es una medida común para la calidad de una disolución, en particular una medida de la tendencia a la obstrucción de una boquilla de fibra. Este análisis se hace según el artículo de H. Sihtola en *Paperi ja puu* 44 (1962): 5, págs. 295-399. Nótese que el resultado dependerá, hasta cierto punto, del tipo de tejido filtrante usado. El filtro mencionado en el artículo no está ya disponible, pero aquí se ha buscado un tipo correspondiente. Después de varios ensayos, se decidió usar el filtro basado en papel tipo 520B elaborado por Scheleicher & Schnell. Normalmente, una disolución con Kw < 2.000 se considera bueno con vistas a las aplicaciones de la fibra.

45 3) El contenido de nitrógeno de la disolución indica el grado de sustitución. El grado de sustitución se refiere al número medio de sustituyentes unidos a una unidad de glucosa. En este contexto, se usa el dispositivo Kjeltex de VTT BEL (suministrado por Tecator) para determinar el contenido de nitrógeno. Si el carbamato de celulosa no se regenera, sino que solo se precipita, también queda nitrógeno en el producto final. El producto obtenido es por lo tanto diferente en sus propiedades, por ejemplo la biodegradabilidad, de los productos basados en la viscosa.

4) El grado de pureza de la pulpa de carbamato se analiza lavando y midiendo el contenido de los residuos.

50 5) La viscosidad de la disolución se mide por el método de la bola convencional (véase el artículo de Sihtola) y/o mediante un viscosímetro Brookfield. El control de la viscosidad es esencial desde el punto de vista del

procesamiento (flujo en la boquilla y transferencia de pulpa en general) como se ha mencionado ya con respecto al análisis del GP. Además, la viscosidad tiene una influencia en la operación del mezclador de disolución: cuanto mayor sea la viscosidad formada en la disolución, mayor es la eficacia del mezclado y/o mejor la configuración del mezclador necesitada para obtener una buena dispersión.

- 5 6) El residuo de fibra de la disolución también se evalúa microscópicamente usando una escala subjetiva de 1 a 5 de forma que 1: disolución clara sin fibras y 5: disolución turbia que contiene muchas fibras enteras, haz de fibras y/o estructuras tipo gel.

Los porcentajes dados en esta descripción son porcentajes en peso, a menos que se indique de otra forma.

Ejemplos 1 a 15

- 10 En los ejemplos 1 a 7, se usaron tres tipos diferentes de pulpa con varias cantidades de NaOH y contenidos de urea. El trabajo mecánico se realizó por medio de una prensa de placa perforada pasando varias veces a través de ella.

- 15 La dosificación de productos químicos se realiza en un mezclador de tipo de lecho fluidizado de tal forma que durante la dosificación, la pulpa se está moviendo todo el tiempo y los productos químicos se añaden en forma atomizada para obtener una homogeneidad tan alta como sea posible. Ambos productos químicos (el agente de alcalinización y la urea) se dosifican separadamente uno después del otro. La urea se dosifica en una disolución acuosa de tal forma que el contenido total de humedad permanece como se indica en la tabla. El NaOH se dosifica en una disolución acuosa. La celulosa es pulpa de madera finamente triturada.

- 20 El trabajo con la placa perforada se realiza con un dispositivo de placa perforada que opera de forma continua, en el que la alimentación se realiza mediante un alimentador de doble tornillo. La velocidad de alimentación se elige de forma que no se acumule material en el frente, encima ni en los laterales de las ruedas, sino que todo el material alimentado se preme a través de los orificios de la matriz. En el lado de salida de la matriz, el material se corta con un cortador en gránulos. La envoltura se puede enfriar mediante una circulación de agua externa.

Procedimiento y parámetros de trabajo para la prensa de placa perforada:

Diámetro de orificio y longitud D/H mm	3/40
Número de orificios	120
Diámetro interior/exterior de la distribución de orificios d/D mm	160/190
Número y diámetro de los rodillos de presión D1 mm	2/150
Velocidad rotacional del rodillo rpm	10-20
Ajuste de temperatura para enfriar la envoltura T °C	-5 ... +100
Número de veces que se pasa a través	1-20

- 25 La siguiente tabla 1 incluye los tipos de pulpa de diferentes ensayos (GP de la pulpa inicial), cantidades dosificadas (productos químicos con respecto al peso seco de la pulpa), contenido total de agua calculado y el número de veces que se pasa a través de la placa perforada.

Tabla 1. La elaboración de carbamato de celulosa con un hidróxido de metal alcalino como agente auxiliar

Ensayo N°	Tipo de pulpa	NaOH % en la pulpa	Urea % en la pulpa	Agua % masa total	N° de ciclos de trabajo
1	Pulpa de abedul GP 950	7	62	21,2	14
2	Pulpa de abedul GP 950	7	22	22,2	8
3	Pulpa de abedul GP 950	7	70	20,4	14
4	Pulpa soluble de eucalipto GP 600	7	42	18,1	4
5	Pulpa soluble de eucalipto GP 600	11	50	20,7	7
6	Pulpa soluble de eucalipto GP 600	5	70	22,4	14
7	Pulpa soluble de coníferas GP 1400	7	70	22,5	10

Después del procesamiento, la reacción se completa en un horno en el que $T = 140^{\circ}\text{C}$ y el tiempo de permanencia $t = 4$ horas, seguido por el refinado con un disco refinador. Después del refinado, el polvo se disuelve en una disolución acuosa de NaOH de tal forma que la concentración final de la disolución será 9,6% en peso de NaOH. Las propiedades de los carbamatos de celulosa así obtenidos se presentan en la tabla 2 a continuación.

5 Tabla 2. Propiedades de los carbamatos de celulosa obtenidos por los métodos de elaboración de los ejemplos 1 a 7.

Ensayo N°	Grado de polimerización GP	Indicador de obstrucción Kw	Viscosidad de la disolución (cP)/conc. %	Viscosidad de bola s/ conc. CCA	Nitrógeno N%	Grado de pureza %	Calidad de disolución
1	220		2.740/6	52/6	1,96	63,2	2
2	600				0,15	76,9	5
3	100		596/5,5		2,52	61,2	3
4	250	37.500	5.500/6	36/9	1,13	76,4	4
5	69	934	265/6	102/10	3,16	67,5	1
6	240	2.177		60/7		73,0	1
7	315	1.945		38/5		73,0	1

10 En los ejemplos 8 a 15 se usa siempre el mismo tipo de pulpa soluble, y las formulaciones basadas en NaOH y H_2O_2 se comparan entre ellas. Se utilizan varias cantidades de NaOH y H_2O_2 y contenidos de urea. El trabajo mecánico se realiza con una prensa de placa perforada cuyos parámetros de trabajo son los mismos que en los ejemplos 1 a 7, pero en la que la pulpa se pasa 10 veces.

15 La dosificación de los productos químicos se realiza en un mezclador de lecho fluidizado de tipo por lotes en una forma tal que durante la dosificación la pulpa se está moviendo todo el tiempo y los productos químicos se añaden en forma atomizada para obtener una homogeneidad tan alta como sea posible. Ambos productos químicos se dosifican uno después del otro, primero el H_2O_2 o el NaOH y después la urea, en disoluciones acuosas de diferentes concentraciones para obtener el contenido total de humedad dado en la tabla. La celulosa está finamente triturada hasta una abertura de malla de 0,3 mm.

20 La siguiente tabla 3 muestra las formulaciones de los diferentes ensayos. El tipo de pulpa es el mismo para todos (pulpa soluble de coníferas, GP 1.900, finamente triturada hasta el tamaño de 0,3 mm). La tabla muestra las cantidades para dosificar los productos químicos (en relación con el peso seco de la pulpa sola) y el contenido total de agua calculado sobre la masa total de la mezcla:

Tabla 3. Relaciones de dosificación de los ensayos ejemplo con hidróxido de metal alcalino o peróxido de hidrógeno como agente auxiliar. Los ejemplos 8 a 11 son con la formulación con NaOH y los ejemplos 12 a 15 con la formulación con H_2O_2 .

Ensayo N°	% de H_2O_2 en la pulpa	% de NaOH en la pulpa	% de urea en la pulpa	% de agua en la pulpa
8	-	7	72	24
9	-	7	72	24
10	-	7	72	24
11	-	9,2	91	26,1
12	10,8	-	72,0	25,8
13	7,0	-	42,0	21,3
14	3,8	-	30,8	24,0
15	3,0	-	30,0	20,4

25 Después del trabajo, la reacción se completa en un horno, en el que $T = 135^{\circ}\text{C}$ y el tiempo de permanencia $t = 4$ horas, y finalmente la pulpa se refina con un refinador de disco. Las propiedades de los carbamatos de celulosa así obtenidos se presentan en la tabla 4 siguiente.

ES 2 577 386 T3

Ensayo N°	Grado de polimerización GP	Indicador de obstrucción Kw	Concentración de la disolución %	Viscosidad de bola S	Nitrógeno N%	Grado de pureza %	Calidad de disolución
8	230	1.900	5	12			1
9	700	6.400					3
10	200	400	7	40		69,7	1
11	160	553	2,5	51		66,2	1
12	130	627	8	199	2,4	69,1	1
13	160	1.489	7	58	2,5	79,6	1
14	400		5	140	1,5	84,5	3
15	300	570	7	18		82,6	1

La invención no está limitada a los ejemplos de la descripción anterior, sino que puede ser modificada dentro del alcance de la idea de la invención presentada en las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para elaborar carbamato de celulosa, en cuyo método se absorben en celulosa un agente auxiliar, que es un agente de alcalinización, tal como un hidróxido de metal alcalino o peróxido de hidrógeno, y urea, y se realiza una reacción entre la celulosa y la urea en una mezcla que contiene celulosa, un líquido, el agente auxiliar y la urea, caracterizado porque el contenido de líquido en la mezcla es menos de 30%, preferiblemente menos de 25% y lo más preferiblemente menos de 22%, y la reacción entre la celulosa y la urea se realiza al menos parcialmente sometiendo la mezcla a trabajo mecánico en un dispositivo de trabajo mecánico de tal forma que los componentes de la mezcla se someten al trabajo repetidamente por compresión, frotamiento y estiramiento de la mezcla varias veces.
- 5
- 2.- El método según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla se somete al trabajo entre dos superficies que se mueven una con respecto a la otra.
- 10
- 3.- El método según la reivindicación 2, caracterizado porque en el trabajo, la mezcla se prensa a través de los orificios en una de las superficies, por ejemplo realizando el trabajo de una prensa de tamiz (1).
- 4.- EL método según la reivindicación 2, caracterizado porque el trabajo se realiza pasando la mezcla a través de la abertura formada por dos rodillos (7, 8).
- 15
- 5.- El método según la reivindicación 4, caracterizado porque la superficie de al menos uno de los rodillos está provisto de una ranura.
- 6.- El método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque la misma mezcla se hace recircular varias veces entre las dos superficies que se mueven una con respecto a la otra.
- 20
- 7.- El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque más del 50%, ventajosamente más de 70%, preferiblemente más de 90% y lo más preferiblemente todo el líquido es agua.
- 8.- El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el agente auxiliar y una disolución acuosa de urea y urea en polvo, posiblemente seca, se premezclan en celulosa de tal forma que las sustancias líquidas se añaden en forma atomizada.
- 25
- 9.- El método según la reivindicación 8, caracterizado porque la premezcla se realiza en un mezclador de lecho fluidizado.
- 10.- El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el tiempo de procesamiento es menos de 30 minutos, ventajosamente menos de 20 minutos, preferiblemente menos de 15 minutos y lo más preferiblemente menos de 10 minutos.
- 30
- 11.- El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la celulosa es celulosa de madera o pulpa soluble o línteres de algodón.
- 12.- El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la celulosa está finamente triturada hasta un tamaño de grano < 2 mm, preferiblemente menos de 1 mm y lo más preferiblemente menos de 0,7 mm.
- 35
- 13.- El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque durante el trabajo la temperatura de la mezcla se ajusta mediante la circulación de un medio de calentamiento o enfriamiento externo.

