

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 199**

51 Int. Cl.:

C08L 1/02 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

C08B 15/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2013 PCT/FI2013/051184**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2014 WO14096547**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2013 E 13818241 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2935446**

54 Título: **Método para la producción de celulosa microfibrilada deshidratada**

30 Prioridad:

20.12.2012 FI 20126341

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

26.04.2017

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**HÄGGBLOM, MARTIN y
VUORENPALO, VELI-MATTI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 610 199 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 la producción de celulosa microfibrilada deshidratada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para la producción de celulosa microfibrilada deshidratada. La celulosa microfibrilada producida se puede volver a dispersar en agua sin deterioro de las propiedades materiales de la celulosa microfibrilada.

Antecedentes de la invención

10 La celulosa microfibrilada, en adelante denotada MFC, también se denomina como nanocelulosa. La MFC se prepara a partir de material de fuente de celulosa, por lo general a partir de pasta de madera. Las fibrillas de MFC se aíslan de las fibras a base de madera por el uso de homogeneizadores de alta presión. Los homogeneizadores se utilizan para deslaminar las paredes celulares de las fibras y liberar las microfibrillas y/o nanofibras. Algunas veces se utilizan pretratamientos para reducir el alto consumo de energía. Los ejemplos de tales pretratamientos son pretratamientos mecánicos/enzimáticos y la introducción de grupos cargados, por ej., a través de carboximetilación u oxidación mediada por TEMPO.

15 Las propiedades de la MFC, tales como propiedades mecánicas, propiedades de formación de película y la viscosidad, lo convierte en un material interesante para muchas aplicaciones, tales como la fabricación de papel y cartón, el petróleo y la minería, la tecnología de materiales compuestos, la industria alimentaria, la industria farmacéutica, las aplicaciones cosméticas, etc.

Los siguientes documentos de la técnica anterior se refieren a la producción de MFC:

20 La Patente US 4 483 743 describe un proceso para la fabricación de celulosa microfibrilada (MFC, por su sigla en inglés) al hacer pasar una suspensión líquida de celulosa a través de un homogeneizador de alta presión que tiene un orificio de diámetro pequeño en el que la suspensión se somete a una caída de presión de por lo menos 3000 psig (20670 kPa) y una acción de cizallamiento de alta velocidad seguida por un impacto de desaceleración de alta velocidad, y al repetir el paso de dicha suspensión a través del orificio hasta que la suspensión de celulosa se vuelva sustancialmente estable. La MFC producida tiene un valor de retención de agua de más de 280%. La MFC se puede utilizar con productos de papel y hojas no tejidas para mejorar su fuerza. La MFC producida por este tipo de proceso tiene en forma típica una anchura de aproximadamente 25 a 100 nm mientras que la longitud es mucho más larga.

30 La Patente WO 2007/091942 A1 describe un método mejorado para la fabricación de celulosa microfibrilada. Se dice que el método descrito resuelve los problemas relativos a la obstrucción de homogeneizadores de alta presión y alto consumo de energía. De acuerdo con este documento, la celulosa microfibrilada es fabricada por medio del refinamiento de una hemicelulosa que contiene pulpa, con preferencia pulpa de sulfito, y el tratamiento de la pulpa con una enzima de degradación de la madera seguido por la homogeneización de la pulpa. La enzima es una celulosa, con preferencia una celulosa de tipo endoglucanasa que con mayor preferencia es una endoglucanasa de monoccomponente. La pulpa puede ser refinada tanto antes como después del tratamiento enzimático o ambos antes y después del tratamiento enzimático. La celulosa microfibrilada obtenida se puede utilizar en productos alimenticios, productos cosméticos, productos farmacéuticos, productos de papel, materiales compuestos, revestimientos o en modificadores de la reología (por ej., los lodos de perforación).

40 Sin embargo, otro tipo de celulosa microfibrilada se describe por Wagberg Lars *et al.*, Langmuir 2008, vol. 24, 2008, páginas 784 a 795. Esta celulosa microfibrilada se preparó por medio de homogeneización a alta presión de fibras de celulosa carboximetiladas. Las fibras eran fibras de pulpa de madera blanda de disolución de sulfito. La MFC producida tiene en forma típica una anchura de aproximadamente 5 a 15 nm y una longitud que puede ser de más de 1 μ m.

45 También se conocen otros métodos de pretratamiento químico, tal como un pretratamiento de oxidación de fibras de pasta descrito por Saito *et al.*, en *Biomacromolecules*, vol. 8, Núm. 8, 2007, págs. 2485 a 2491. Las fibras de pulpa se oxidan con un sistema mediado por (TEMPO) de radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo seguido por tratamiento mecánico. Este tratamiento previo de oxidación convierte los grupos hidroxilo primarios de las celulosas a grupos carboxilato. Las nanofibras producidas tienen en forma típica una anchura de aproximadamente 3 a 4 nm y una longitud de unos pocos μ m.

50 Los siguientes documentos de la técnica anterior se refieren a MFC secada/deshidratada u otros materiales celulósicos:

55 Al aumentar el contenido seco de las suspensiones de MFC, se han registrado fenómenos de agregación irreversibles. La principal estrategia para prevenir la aglomeración o cornificación de MFC ha sido la introducción de una barrera estérica o grupos electrostáticos para bloquear el enlace de hidrógeno de cooperación de las cadenas de celulosa. Entre los aditivos más útiles se encuentran las mezclas de polihidroxi funcionalizadas, en particular los hidratos de carbono o compuestos relacionados con hidratos de carbono, tales como glicósidos, gomas de hidratos

de carbono, derivados de celulosa, por ejemplo, CMC, almidones, y oligosacáridos. Por desgracia, las grandes cantidades de estas sustancias parecen ser necesarias para prevenir cornificación. Esto puede restringir seriamente el uso final de la MFC, por ejemplo en aplicaciones de alimentos, materiales compuestos, etc.

5 La Patente WO 2012/107642 describe un método para la deshidratación de un gel acuoso de la celulosa nanofibrilar por medio de un disolvente orgánico miscible con agua. El disolvente preferido es etanol. Se reivindica que se alcanzado un contenido seco de la celulosa nanofibrilar de hasta 95%.

10 La Patente WO 2005/028752 describe un método de fabricación de un material de fibra formada y seca. El material de partida es una pulpa de fibras de lignocelulosa acuosa que se deshidrata bajo una dirección de compresión efectiva y presión, y después se seca en un horno de secado a una temperatura de 60 a 120°C. En una realización preferida, el material de fibra de lignocelulosa acuosa se bombea a un canal de formación de placas laterales superiores no perforadas y fijadas, un fondo perforado extraíble, una parte superior de émbolo perforado o sólido de accionamiento mecánico, y placas laterales inferiores sólidas de accionamiento mecánico, y se deja deshidratar.

15 La Patente WO 2011/095335 describe un método para la producción de celulosa microfibrilada seca, en el que una mezcla de pulpa de celulosa en un líquido tal como etanol, se somete a altas acciones de cizallamiento para formar una suspensión de MFC, luego el etanol en el líquido de MFC es desplazado por dióxido de carbono líquido bajo presión y el dióxido de carbono líquido se elimina por evaporación para obtener MFC seco.

20 La Patente JP 60186548 describe un método para deshidratar y secar celulosa microfibrilada por medio de la adición de una suspensión acuosa de MFC a una sustancia soluble en agua, tal como glucosa o sacarosa, en una cantidad de por lo menos 10% en peso del componente sólido de la MFC. Se dice que la composición de MFC obtenida tiene excelentes propiedades de suspensión y redispersión.

La Patente US 4 481 076 describe un método de secado de una suspensión acuosa de celulosa microfibrilada por medio de la suspensión de la misma en un compuesto capaz de inhibir el enlace de hidrógeno entre las fibrillas en la celulosa y secar la suspensión, con preferencia a una temperatura de 50° a 70°C. Los compuestos preferidos son compuestos polihidroxilados tales como los azúcares.

25 La presente invención se centra en resolver los siguientes problemas:

La MFC se produce normalmente en muy bajo contenido de sólidos, por lo general a una consistencia de entre 1% y 6% en peso. Se necesita mayor contenido de sólidos para un transporte más factible y su posterior procesamiento.

Cuando se aumenta el contenido seco, se produce una aglomeración o cornificación irreversible, lo que hace que la redispersión después del secado sea difícil.

30 Por lo tanto, el objetivo de la invención es obtener un proceso factible que evita la aglomeración durante el secado, y obtener un producto de MFC que tiene un alto contenido de sólidos y que es redispersable.

Compendio de la invención

35 De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que los problemas anteriores se pueden resolver por medio del sometimiento de una suspensión de MFC acuosa a una o más operaciones de secado por medio de uno o más materiales absorbentes para producir MFC deshidratada. La MFC deshidratada obtenida se puede volver a dispersar con facilidad en agua. El material absorbente utilizado se puede regenerar y reutilizar como material absorbente.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra curvas de transmisión obtenidas para muestras de Referencia y para las muestras que representan la presente invención, y

40 La Fig. 2 muestra un dibujo esquemático de un aparato para llevar a cabo el método de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

45 Al mirar el diagrama de fases de un sistema trifásico de agua, parece que la única manera de disminuir el contenido de agua líquida en suspensiones de MFC son liofilización, evaporación y secado supercrítico. Dado que la evaporación conduce a la aglomeración irreversible de las fibrillas de MFC, la liofilización demanda mucha energía y consume mucho tiempo, y el secado supercrítico da propiedades no deseadas al agua, es decir altamente corrosivas, las opciones para eliminar el agua de manera efectiva y satisfactoria sin productos químicos parece restringida. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, en forma sorprendente se encontró que la eliminación de agua no se necesita necesariamente para atravesar ni rodear la frontera de fase de líquido-gas con el fin de eliminar el agua de la suspensión de MFC, mientras que al mismo tiempo preserva las propiedades de las fibrillas de MFC. Se encontró que el transporte de agua desde las fibrillas de MFC puede tener lugar en la fase líquida, es decir, a temperatura ambiente y presión ordinaria por el uso de materiales absorbentes. Al permanecer en la fase líquida, la formación de enlaces de hidrógeno irreversible puede ser notablemente disminuida al dejar el material de MFC intacto con bajo contenido de agua.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un método para la producción de celulosa microfibrilada deshidratada (MFC) que comprende

i) proporcionar una suspensión de MFC acuosa,

5 ii) en forma opcional deshidratar dicha suspensión de MFC por medios mecánicos para proporcionar una suspensión de MFC parcialmente deshidratada, y

iii) someter la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada a una o más operaciones de secado por medio de uno o más materiales absorbentes para producir MFC deshidratada.

10 El término "celulosa microfibrilada", también denotado MFC, de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria descriptiva incluye celulosa microfibrilada/microfibrilar y celulosa nanofibrilada/nanofibrilar (NFC, por su sigla en inglés), dichos materiales también se denominan nanocelulosa, de los tipos descritos, por ej., en los documentos discutidos con anterioridad.

15 De acuerdo con lo descrito con anterioridad, la MFC se prepara a partir de material fuente de celulosa, por lo general a partir de pulpa de madera. Las pulpas adecuadas que se pueden utilizar para la producción de MFC incluyen todos los tipos de pulpas químicas a base de madera, tales como pulpas de sulfito, sulfato y sosa blanqueadas, semi-blanqueadas y no blanqueadas. También se pueden utilizar las pulpas de disolución que tienen un contenido bajo, en forma típica por debajo de 5%, de hemicelulosas.

20 Las fibrillas de MFC se aíslan de las fibras a base de madera por el uso de homogeneizadores de alta presión. Los homogeneizadores se utilizan para deslaminar las paredes celulares de las fibras y liberar las microfibrillas y/o nanofibras. Algunas veces se utilizan pretratamientos para reducir el alto consumo de energía. Los ejemplos de tales pretratamientos son un pretratamiento mecánico/enzimático y la introducción de grupos cargados, por ej., a través de carboximetilación o la oxidación mediada por TEMPO. La anchura y la longitud de las fibras de MFC varían dependiendo del proceso de fabricación específico. Una anchura típica de MFC es de aproximadamente 3 a aproximadamente 100 nm, con preferencia de aproximadamente 10 a aproximadamente 30 nm, y una longitud típica es de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 2 μ m, con preferencia de aproximadamente 100 a aproximadamente 1000 nm.

El "material absorbente" utilizado en el método de la presente invención incluye materiales sólidos, insolubles en agua que pueden estar en forma de fibras, telas no tejidas, gránulos etc. Los materiales preferidos son materiales celulósicos, de algodón, polímeros absorbentes de agua y en especial polímeros superabsorbentes, y otros materiales con la capacidad de absorber grandes cantidades de agua.

30 Los polímeros superabsorbentes (SAP, por su sigla en inglés) o hidrogeles son polímeros hidrófilos insolubles en agua, capaces de hincharse y absorber cantidades de agua, soluciones salinas, o fluidos fisiológicos de hasta 10 a 1000 veces su propio peso. Comprenden poli-electrolitos u otras matrices poliméricas altamente hidrófilas, por lo general que tienen sitios de reticulación a lo largo de las cadenas macromoleculares con el fin de evitar la disolución. Estos polímeros por lo general contienen grupos carboxílicos que están en equilibrio con su forma disociada en presencia de agua o grupos carboxilato. Las bobinas de polímero se extienden a sí mismas y se ensanchan en consecuencia de la repulsión electrostática de las cargas negativas. Los grupos carboxilato también son capaces de interactuar a través de enlaces de hidrógeno con cantidades adicionales de agua. La presencia de reticulación permite la hinchazón de la red tridimensional y la formación de gel sin disolución del polímero.

40 Un SAP preferido es una red copolimérica basada en ácido acrílico (AA) o acrilamida (AM) parcialmente neutralizada. También se pueden utilizar otros monómeros, tales como ácido metacrílico, metacrilamida, acrilonitrilo, 2-hidroxiethyl-metracrilato, ácido sulfónico 2-acrilamido-2-metilpropano, N-vinil pirrolidona, ácido vinilsulfónico y acetato de vinilo.

45 En forma típica los SAP se producen a partir de monómeros de acrílico, con preferencia de ácido acrílico, su sal de sodio o de potasio y acrilamida. La preparación puede comprender la polimerización simultánea y la reticulación o reticulación de un prepolímero soluble en agua. Un agente de reticulación difuncional preferido es N,N'-metilen bisacrilamida (MBA).

Una ventaja del método de la presente invención es que además de los materiales absorbentes no se necesitan productos químicos que podrían afectar negativamente a la MFC en las operaciones de secado y regeneración. Otro beneficio es que la operación de secado se puede llevar a cabo a temperatura y presión ambiente.

50 El contenido seco de la suspensión de MFC en forma típica es como máximo 6% en peso, con preferencia de 1 a 6% en peso, con mayor preferencia de 1 a 5% en peso, y con la mayor de las preferencias de 1,5 a 4% en peso.

La deshidratación opcional de dicha suspensión de MFC por medios mecánicos para proporcionar una suspensión de MFC parcialmente deshidratada se puede llevar a cabo por medio de prensado, centrifugación o filtración, tales como filtración al vacío.

El contenido seco de la suspensión de MFC parcialmente deshidratada en forma típica es como máximo 20% en peso, con preferencia como máximo 18% en peso, con mayor preferencia como máximo 15% en peso, y con la mayor de las preferencias de 5 a 15% en peso.

5 En una realización preferida, la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada se pone en contacto con un material absorbente, tal como un polímero superabsorbente, para producir MFC deshidratada. Esta operación de secado se puede repetir una o varias veces para obtener el contenido seco deseado. Con preferencia, el material absorbente, tal como el material superabsorbente, se aplica a la superficie de la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada.

10 En otra realización preferida, la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada se pone en contacto con un primer material absorbente y posteriormente con un segundo material absorbente para producir MFC deshidratada.

15 El primer material absorbente puede comprender un material celulósico, tal como papel de filtro. La operación de secado puede verse afectada en varios modos, por ejemplo por medio de la colocación de la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada entre dos láminas de material celulósico, tales como papeles de filtro. Esta operación de secado se puede repetir una o varias veces para obtener el contenido seco intermedio deseado. Dichas dos láminas de material celulósico, tales como papeles de filtro, se pueden someter a presión por medios mecánicos para aumentar la eliminación de agua.

20 El segundo material absorbente comprende un polímero superabsorbente de acuerdo con lo definido con anterioridad. Esta operación de secado se puede repetir una o varias veces para obtener el contenido seco deseado. Con preferencia, el material absorbente, tal como el polímero superabsorbente se aplica a la superficie de la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada.

25 El contenido seco de la MFC deshidratada en forma típica es por lo menos 20% en peso, con preferencia por lo menos 25% en peso, con mayor preferencia por lo menos 40% en peso, y con mayor preferencia por lo menos 60% en peso. Tales contenidos secos reducirían drásticamente los costos de transporte en comparación con MFC no deshidratada, es decir, que nunca se secó.

30 En una realización, el método de deshidratación se lleva a cabo sobre un sustrato en movimiento de manera tal que la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada se coloque sobre el sustrato y se mueva junto con el sustrato a una sección de secado en la que el material absorbente se pone en contacto con la MFC durante un cierto período de tiempo después del cual se retira el material absorbente, y, en forma opcional, esta operación se repite una vez o varias veces para producir MFC deshidratada que tiene el contenido seco deseado.

35 En otra realización, el método de deshidratación se lleva a cabo sobre un sustrato en movimiento de manera tal que la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada se coloque sobre el sustrato y se mueva junto con el sustrato a una primera sección de secado en la que un primer material absorbente se pone en contacto con la MFC durante un cierto período de tiempo después del cual el primer material absorbente se retira y el sustrato junto con la suspensión de MFC obtenida se mueve a una segunda sección de secado en la que un segundo material absorbente se pone en contacto con la MFC durante un cierto período de tiempo después del cual el segundo material absorbente se elimina para producir MFC deshidratada. Las operaciones de secado descritas en la primera sección de secado y/o en la segunda sección de secado se pueden repetir una o varias veces con el fin de producir MFC deshidratada que tiene el contenido seco deseado.

40 De acuerdo con la invención, los materiales absorbente retirados se pueden regenerar y volver a utilizar como material absorbente en el método. Esta regeneración se puede hacer con facilidad por medio del secado del material, por ej., en un horno, a una temperatura elevada durante un período de tiempo. La temperatura se debe elegir de manera tal que las propiedades materiales del material absorbente no se deterioren. También se pueden utilizar otros sistemas de secado, tales como sistemas de infrarrojos.

45 En una realización preferida, la MFC deshidratada obtenida por el método de la invención se puede volver a dispersar en agua sin deteriorar sustancialmente las propiedades materiales de la MFC.

50 La redispersabilidad de la MFC deshidratada se puede evaluar por medio de mediciones de la viscosidad y la transmitancia. Al comparar los resultados obtenidos para una MFC no deshidratada y una MFC deshidratada y redispersada la diferencia en la viscosidad o la transmitancia no debe contener más de 30%, con preferencia no más de 20%,

i) cuando se mide la viscosidad para una muestra, se somete a ultrasonidos durante 2 minutos, por medio de un viscosímetro Brookfield RVDV-II+P con husillos V-72 a una velocidad de cizallamiento de 5 rpm durante 300 segundos, o

55 ii) cuando se mide la transmitancia de una muestra que tiene un contenido de sólido seco 0,1% y se somete a ultrasonidos durante 2 minutos, por medio de un espectrofotómetro UV-VIS UV 1800 de Shimadzu Corp., entre 300 y 1100 nm.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La Fig. 2 muestra un aparato 1 para llevar a cabo un método de producción de MFC deshidratada de acuerdo con la presente invención. Una cinta en movimiento está marcada con el número de referencia 2. La suspensión de MFC se mueve a lo largo junto con la cinta 2. La primera sección del aparato es una sección de filtración 3, en la que el agua libre se elimina de la suspensión. A partir de entonces, la suspensión de MFC parcialmente deshidratada se coloca entre dos membranas hidrófilas primarias 4 y 4', y luego se coloca entre dos membranas hidrófilas intermedias 5 y 5'. Las membranas se regeneran en las unidades de secado 6, 6' y 7, 7', respectivamente. Después, la suspensión de MFC con disminución del contenido de agua se conduce a una sección en la que la absorción final se ve afectada por membrana hidrófila 8 en forma de superabsorbentes. Los números de referencia 9 y 10 muestran los superabsorbentes de entrada regenerados y los numerales 11 y 12 son los superabsorbentes de salida a ser regenerados en la unidad de secado 13. La MFC deshidratada se grapa en forma de láminas 14.

Métodos

Viscosidad

Se dispersaron muestras de MFC con agua desionizada a un objetivo de contenido sólido seco de 1,5% y un volumen de 80 ml. Antes, las muestras de medición de la viscosidad se sometieron a ultrasonidos con un procesador de ultrasonidos Sonics® VCX 750 (Sonics & Materials Inc., Newtown, CT, EE.UU.) durante 1 + 1 min con agitación intermedia con una espátula de metal. Después, las suspensiones se enfriaron en un baño de agua a $22 \pm 1^\circ\text{C}$ y ocasionalmente agitaron con la espátula para obtener una suspensión uniforme de temperatura estable. Un viscosímetro RVDV-II + P (Brookfield Engineering Laboratories Inc., Middleboro, MA, EE.UU.) con husillos de paletas V-72 (Brookfield Engineering Laboratories Inc., Middleboro, MA, EE.UU.) se utilizó para medir la viscosidad. Este tipo de husillos mostró un par requerido de 10 a 100% en el intervalo de velocidad de cizalladura medido. Debido a cantidades restringidas de muestras, el husillo se sumergió por la mitad. El verdadero valor de la viscosidad de ese modo fue el doble de los valores medidos (los manuales de operación de Brookfield Engineering Laboratories Inc.). El diámetro del vaso de precipitados de 100 ml de Schott Duran (47,8 mm) era más del doble de la anchura del husillo V-72 más grande (21,6 mm), que se requiere para obtener valores de medición fiables. Más adelante, el espacio libre entre la parte inferior del vaso de precipitados y el husillo V -72 era mayor que la anchura del husillo. Después de que el husillo estaba sumergido, el sistema se dejó en reposo durante 1 minuto. Después, se aplicaron velocidades de cizallamiento de 0,5, 5, 10, 50 y 100 rpm. 100 rpm era la velocidad de cizallamiento medible más alta en el viscosímetro y la velocidad de cizallamiento más bajo fue elegido para 0,5 rpm. Los tiempos de medición para 0,5, 5, y 10 rpm fueron elegidos para 300 s, porque parecían más propensos a ser inestables. Las velocidades de cizallamiento más altas mostraron valores de viscosidad bastante estables ya después de 100 s. Después de la medición de las suspensiones, se agitaron de nuevo con la espátula de metal y se dejaron reposar durante 40 minutos antes de la segunda medición. Finalmente, el contenido sólido seco de las suspensiones de MFC se comprobaron por medio del secado en un horno de aire forzado a 105°C hasta un peso constante.

Transmitancia

A partir de las muestras de suspensión de MFC utilizadas para mediciones de la viscosidad con un contenido de sólido seco conocido, 40 g de 0,1% de contenido sólido seco MFC se preparó por medio de la adición de agua de alta pureza (resistividad a $21^\circ\text{C} \geq 16,5 \text{ Mohm cm}$). Se utilizó agua de gran pureza para minimizar la cantidad de impurezas y se utilizó 0,1% de concentración ya que era adecuado para el intervalo de transmitancia para todas las muestras. Las suspensiones se agitaron con un agitador magnético durante 10 min a 300 rpm. Después se sometieron a ultrasonidos con un procesador de ultrasonidos Sanies® VCX 750 (Sanies & Materials Inc., Newtown, CT, EE.UU.) durante 1 + 1 min con agitación magnética intermedia y final de 0,5 minutos a 300 rpm. La transmitancia se midió entre 300 a 1100 nm por el uso de un espectrofotómetro UV-VIS UV-1800 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japón). Se eligió un intervalo de longitud de onda extendido en comparación con Johnson *et al.* (2009 *Cellulose*, **16**, págs. 227 a 238), porque se obtuvieron más datos con la misma cantidad de preparación de muestra. La cubeta utilizada se enjuagó y se midió como en blanco con agua de alta pureza. La longitud del recorrido de la cubeta era de 1 cm. Después, la cubeta se enjuagó y se llenó con la muestra de MFC a medir. Se llevaron a cabo tres mediciones por muestra. La segunda y la tercera medición se llevó a cabo 5 y 10 minutos desde el inicio de la primera medición, respectivamente.

Ejemplo 1

Se utilizó una mezcla de celulosa microcristalina (MCC, por su sigla en inglés) y agua preparada de acuerdo con lo descrito en la Patente WO 2011/154601 como material de partida. La suspensión de MFC de partida se hizo a partir de esta mezcla de MCC y agua por tres pasos a través de un Microfluidizador M-110P (Microfluidics Corporation) a una presión de funcionamiento de 2000 bar. Se utilizó esta suspensión de MFC de partida como una referencia (sin ningún tipo de eliminación de agua).

Se preparó un polímero superabsorbente (SAP) por medio de polimerización por radicales libres de ácido acrílico (20%) por el uso de 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-il)propano]diclorhidrato (VA-044) como un iniciador de radicales libres y N,N'-metilénbisacrilamida (MBA) como agente de reticulación. El polímero de ácido obtenido se neutralizó

con hidróxido de sodio para formar poli(acrilato de sodio) de manera tal que aproximadamente el 72% de los grupos ácidos se convirtieran en grupos de carboxilato de sodio.

5 Se eliminó el agua de las suspensiones de MFC por medio de materiales absorbentes por el uso de papeles de filtro (papel de filtro Whatman) y el polímero superabsorbente de arriba (SAP), N,N'-metilenbisacrilamida (MBA) de grado alto. La suspensión de MFC de partida se filtró para eliminar el agua libre, después de lo cual se colocó el retenido de MFC y agua húmedo entre dos papeles de filtro durante 10 a 15 min. Cuando los papeles de filtro habían absorbido agua de la fracción retenida, los papeles se transfirieron a un horno para evaporar el agua. El retenido de MFC parcialmente seco se colocó entre un nuevo conjunto de papeles de filtro. Al repetir este procedimiento tres veces, con papeles de filtro secados en horno y al aumentar la presión en el sistema absorbente por una carga, se consiguió un contenido seco final de 24,20%. Este contenido seco aseguró una superficie lisa y resistente, adecuada para la absorción por el polímero superabsorbente (SAP). Los gránulos de polímero se aplicaron directamente sobre la superficie de la MFC. La absorción por polímero SAP se llevó a cabo durante media hora, después de lo cual el polímero SAP se separó por pelado y se secó en el horno. Este procedimiento se llevó a cabo dos veces con el polímero de SAP regenerado para la segunda absorción para alcanzar un contenido final en seco de 61,23%.

15 La redispersabilidad se evaluó por medio de mediciones de la viscosidad y la transmitancia que se llevaron a cabo de acuerdo con lo descrito con anterioridad.

Los resultados de viscosidad se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 1

		rpm	0,5	5	10	50	100	
Ref.	22 °C	#1	mPas	101868	11988	6526	2962	1494
	Ultrasonicación		% de par	22.4	27	29.4	66.4	67.1
	Spindel 72. A la mitad	#2	mPas	88800	11456	6038	2576	1354
	Cont. sólido seco 1,56%		% de par	20	25.8	27.2	58	60.9
Inv.	22 °C	#1	mPas	90132	14386	7170	2096	1632
	Ultrasonicación		% de par	20.1	32.3	32.3	47.2	73.5
	Spindel 72. A la mitad	#2	mPas	134532	16784	8548	2616	1674
	Cont. sólido seco 1,51%		% de par	30.3	37.6	38.5	58.9	75.4

20 Dado que la viscosidad se correlaciona bien con el grado de partículas aglomeradas, los resultados muestran una buena redispersabilidad.

La variación de la transmitancia máxima entre la primera, la segunda y la tercera medición se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 2

		Longitud de onda [nm]	Variación [%]
Referencia	#1 vs. #2	348	2,4
	#1 vs. #3	356	6,03
Inversión	#1 vs. #2	346	3,51
	#1 vs. #3	360	6,24

25 Los resultados de las mediciones de transmitancia se muestran en la Fig. 1. Las curvas de transmitancia obtenidas para las muestras de Referencia (no sometidas a deshidratación) y para las muestras que representan la presente inversión (sometidas a deshidratación y redispersión) son muy similares.

Dado que la transmitancia se correlaciona bien con el grado de partículas aglomeradas, los resultados muestran una buena redispersabilidad.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la producción de celulosa microfibrilada deshidratada (MFC) que comprende
 - i) proporcionar una suspensión de MFC acuosa,
 - 5 ii) en forma opcional deshidratar dicha suspensión de MFC por medios mecánicos para proporcionar una suspensión de MFC parcialmente deshidratada, y
 - iii) someter la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada a una o más operaciones de secado por medio del contacto de la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada con uno o más materiales absorbentes que comprenden un polímero superabsorbente para producir MFC deshidratada.
- 10 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada se pone en contacto con un primer material absorbente y posteriormente con un segundo material absorbente para producir MFC deshidratada.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el primer material absorbente comprende un material celulósico, tal como papel de filtro.
- 15 4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 o 3, en el que el segundo material absorbente comprende un polímero superabsorbente.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la operación de secado se repite por lo menos una vez.
- 20 6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido seco de la suspensión de MFC es como máximo 6% en peso, con preferencia de 1 a 5% en peso, con mayor preferencia de 1,5 a 4% en peso.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el contenido seco de la suspensión de MFC parcialmente deshidratada es como máximo 20% en peso, con preferencia como máximo 15% en peso, con mayor preferencia de 5 a 15% en peso.
- 25 8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el contenido seco de la MFC deshidratada es por lo menos 20% en peso, con preferencia por lo menos 25% en peso, con mayor preferencia por lo menos 40% en peso, y con mayor preferencia por lo menos 60% en peso.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la MFC deshidratada se puede volver a dispersar en agua sin deteriorar sustancialmente las propiedades materiales de la MFC.
- 30 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el método se lleva a cabo sobre un sustrato en movimiento de manera tal que la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada se coloca sobre el sustrato y se mueve junto con el sustrato a una sección de secado en la que el material absorbente se pone en contacto con la MFC durante un cierto período de tiempo después del cual el material absorbente se retira y, en forma opcional, esta operación se repite para producir MFC deshidratada.
- 35 11. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el método se lleva a cabo sobre un sustrato en movimiento de manera tal que la suspensión de MFC o la suspensión de MFC parcialmente deshidratada se coloca sobre el sustrato y se mueve junto con el sustrato a una primera sección de secado en la que un primer material absorbente se pone en contacto con la MFC durante un cierto período de tiempo después del cual el primer material absorbente se retira y el sustrato junto con la suspensión de MFC obtenida se mueve a una segunda sección de secado en la que un segundo material absorbente se pone en contacto con la MFC durante un
40 cierto período de tiempo después del cual el segundo material absorbente se retira para producir MFC deshidratada.
12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que los materiales absorbentes retirados se regeneran y se reutilizan como material absorbente.

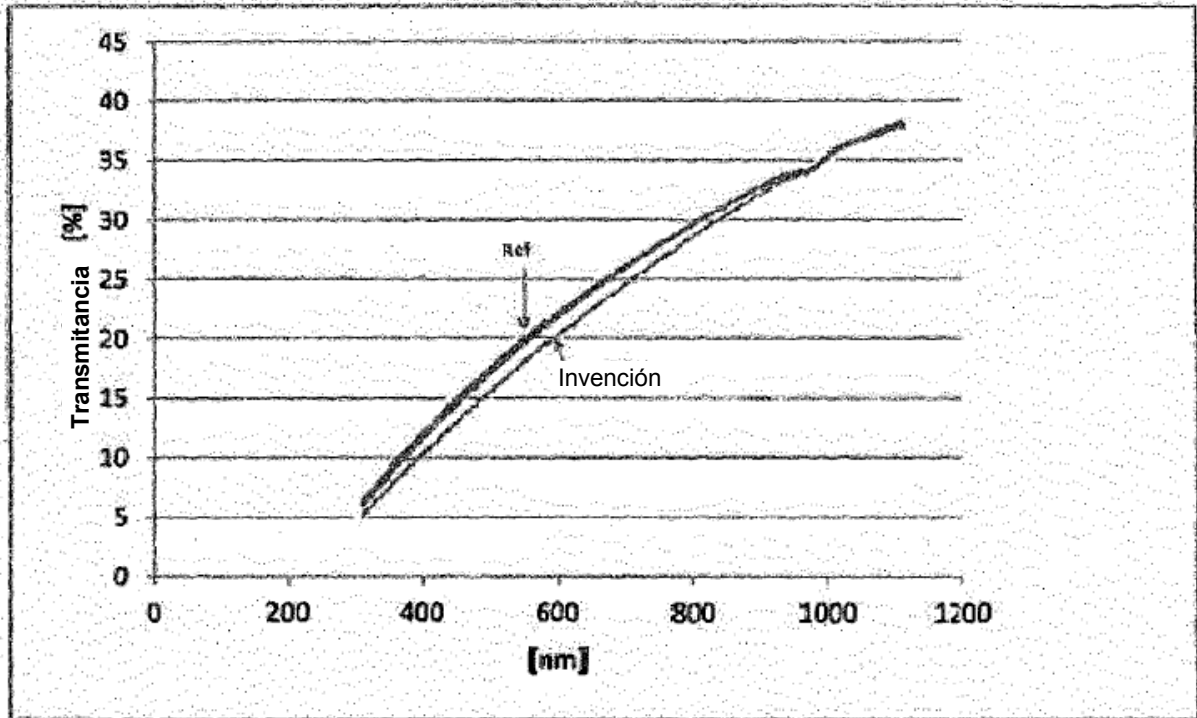


Fig. 1

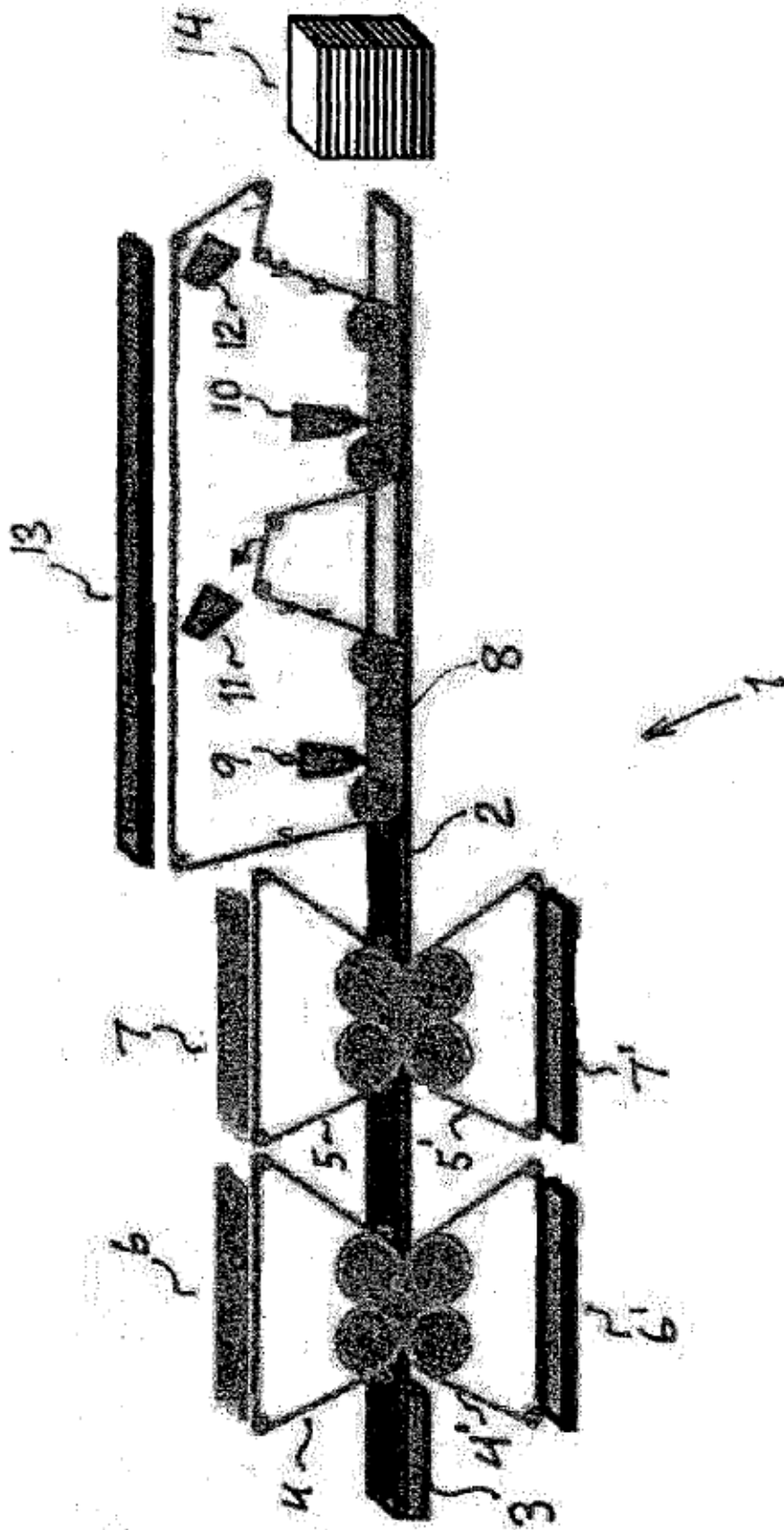


Fig. 2