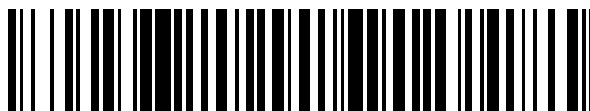


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 291**

51 Int. Cl.:

C08B 1/08 (2006.01)
C08B 11/00 (2006.01)
C08B 11/02 (2006.01)
C08B 1/06 (2006.01)
C08H 8/00 (2010.01)
C08L 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2012** **PCT/JP2012/061476**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.11.2012** **WO12150700**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012** **E 12779362 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017** **EP 2706071**

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

30 Prioridad:

02.05.2011 JP 2011103310

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.07.2017

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;
SHIBA, KENICHI;
TAKAHASHI, RUI y
IMORI, YOICHIRO

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 622 291 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir celulosa alcalina

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una celulosa alcalina y a un procedimiento 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 procedimiento 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 procedimiento, 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 procedimientos 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 procedimiento para producir una celulosa alcalina en el que se suministra una disolución de hidróxido de 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 procedimiento para producir una celulosa alcalina en el que se pulveriza una mezcla de una celulosa fácilmente pulverizable y un hidróxido de sodio sólido de modo que la disminución en el grado de polimerización durante el almacenamiento se vuelve pequeña.

En el documento de patente 3, se divulga un procedimiento 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 4, se divulga un procedimiento 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 5, se divulga un procedimiento 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.

El documento US 3.322.748 A se refiere a un proceso para producir derivados de celulosa en el que se mezcla pulpa de celulosa pulverizada con agentes alcalinos y de eterificación u otros agentes reactivos tales como óxido de etileno con el fin de hacer que la pulpa de celulosa reaccione con los agentes alcalinos y de eterificación u otros agentes reactivos para producir carboximetilcelulosa de sodio u otros derivados de celulosa tales como hidroxietilcelulosa, etilcelulosa y metilcelulosa.

El documento EP 1.734.055 A2 se refiere a un procedimiento para preparar celulosa alcalina que comprende alimentar simultáneamente polvo de pulpa y una disolución alcalina acuosa a un dispersador de alta velocidad para que entren en contacto entre sí continuamente y a un procedimiento para preparar éter de celulosa que comprende hacer reaccionar la celulosa alcalina resultante con un agente de eterificación.

El documento US 2003/013871 A1 se refiere a procesos para la producción de éteres de polisacáridos, por ejemplo éteres de celulosa, en los que se transforman las sales formadas durante el procedimiento, por ejemplo, nitrato de sodio o acetato de sodio en sus ácidos y bases correspondientes por medio de una corriente eléctrica, preferiblemente en combinación con una membrana bipolar y membranas catiónicas y/o aniónicas adecuadas.

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

65 Documento de patente 2: Publicación de solicitud de patente japonesa n.º S42-800

Documento de patente 3: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2011-37924

Documento de patente 4: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2009-114375

5 Documento de patente 5: Publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2009-102587

Sumario de la invención

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

- 10 (A) Un procedimiento para producir una celulosa alcalina que comprende las siguientes etapa 1 y etapa 2.
- Etapa 1: Se pulveriza una materia prima que contiene celulosa en presencia de 0,6 a 1,5 mol de un compuesto básico con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa que constituye una celulosa en dicha materia prima que contiene celulosa y en la condición en la que el contenido de agua de la misma con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa es del 10 % o menos en masa, obteniendo de ese modo una mezcla de polvo de celulosa que tiene la mediana del diámetro de la materia prima que contiene celulosa de 110 μm o menos.
- 15 Etapa 2: Se ajusta el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa obtenida en la etapa 1 en el intervalo del 30 al 100 % en masa con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa usada en la etapa 1 añadiendo agua a la mezcla de polvo de celulosa obtenida en la etapa 1, obteniendo de ese modo una celulosa alcalina en forma de polvo.
- 20 (B) Un procedimiento para producir un éter de celulosa que comprende: producir celulosa alcalina mediante el procedimiento de producción según (A) y hacer reaccionar la celulosa alcalina con un agente de eterificación.
- 25

Breve descripción del dibujo

- 30 La figura 1 muestra un dibujo esquemático de una parte de reactor del aparato de reacción del tipo mezcladora de cinta usado en el ejemplo 16.

Modo para llevar a cabo la invención

- 35 El procedimiento 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 el documento de patente 2, se usa un gran exceso de hidróxido de sodio de manera similar al proceso Alcell convencional.
- 40 En los procedimientos de los documentos de patente 3, 4 y 5, 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.
- 45 La presente invención se refiere a un procedimiento 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 procedimiento 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).
- 50 (A) Un procedimiento para producir una celulosa alcalina que comprende las siguientes etapa 1 y etapa 2.
- Etapa 1: Se pulveriza una materia prima que contiene celulosa en presencia de 0,6 a 1,5 mol de un compuesto básico con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa que constituye una celulosa en dicha materia prima que contiene celulosa y en la condición en la que el contenido de agua de la misma con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa es del 10 % o menos en masa, obteniendo de ese modo una mezcla de polvo de celulosa que tiene la mediana del diámetro de la materia prima que contiene celulosa de 110 μm o menos.
- 55 Etapa 2: Se ajusta el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa obtenida en la etapa 1 en el intervalo del 30 al 100 % en masa con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa usada en la etapa 1 añadiendo agua a la mezcla de polvo de celulosa obtenida en la etapa 1, obteniendo de ese modo una celulosa alcalina en forma de polvo.
- 60 (B) Un procedimiento para producir un éter de celulosa que comprende: producir una celulosa alcalina mediante el procedimiento de producción según (A) y hacer reaccionar la celulosa alcalina con un agente de eterificación.
- 65 Según el procedimiento 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.

5 Procedimiento para producir la celulosa alcalina

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

10 Etapa 1: Se pulveriza una materia prima que contiene celulosa en presencia de 0,6 a 1,5 mol de un compuesto básico con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa que constituye una celulosa en dicha materia prima que contiene celulosa y en la condición en la que el contenido de agua de la misma con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa es del 10 % o menos en masa, obteniendo de ese modo una mezcla de polvo de celulosa que tiene la mediana del diámetro de la materia prima que contiene celulosa de 110 μm o menos.

15 Etapa 2: Se ajusta el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa obtenida en la etapa 1 en el intervalo del 30 al 100 % en masa con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa usada en la etapa 1 añadiendo agua a la mezcla de polvo de celulosa obtenida en la etapa 1, obteniendo de ese modo una celulosa alcalina en forma de polvo.

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

Etapa 1

25 En la etapa 1, se pulveriza una materia prima que contiene celulosa en presencia de 0,6 a 1,5 mol de un compuesto básico con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa que constituye la celulosa en dicha materia prima que contiene celulosa y en la condición en la que el contenido de agua de la misma con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa es del 10 % o menos en masa, obteniendo de ese modo una mezcla de polvo de celulosa que tiene la mediana del diámetro de la materia prima que contiene celulosa de 110 μm o menos.

30 En la etapa 1, se pulveriza la materia prima que contiene celulosa junto con un compuesto básico en la condición de ausencia sustancial de agua, de modo que el compuesto básico puede dispersarse de manera uniforme en la materia prima que contiene celulosa después de la pulverización. Además, la pulverización puede realizarse de manera eficaz llevando a cabo la pulverización en la condición de ausencia sustancial de agua; y como resultado puede suprimirse la disminución en el grado de polimerización de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa durante el tiempo de pulverización.

Materia prima que contiene celulosa:

40 La materia prima que contiene celulosa usada en la presente invención contiene una α -celulosa, siendo la cantidad de la misma en dicha materia prima 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 α -celulosa es del 100 % en masa. Mientras tanto, el contenido de α -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.

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

50 En el caso de una pulpa, el contenido de α -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 madera; y por tanto puede suponerse que, en la pulpa, el contenido de celulosa es casi igual al contenido de α -celulosa.

55 El grado de polimerización promedio de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa (a continuación en el presente documento esta celulosa se denomina a veces "celulosa de materia prima") no influye en el procedimiento de producción de la presente invención; y por tanto, no está particularmente restringido. Sin embargo, la característica del procedimiento 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 procedimiento de producción de la presente invención expresa un efecto innegable especialmente cuando se desea una celulosa alcalina o un éter de celulosa que tenga un alto grado de polimerización promedio.

65 En vista de este punto, el grado de polimerización promedio de la celulosa de materia prima 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 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.

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

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, 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 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 disponible. Por consiguiente, la cristalinidad de la celulosa de materia prima 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 %.

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; y se obtiene mediante la siguiente ecuación de cálculo (2) a partir del resultado de la medición de difracción de rayos X en cristal.

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

(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 $2\theta = 18,5^\circ$)).

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 %.

La clase de la materia prima que contiene celulosa 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.

La forma de la materia prima que contiene celulosa no está particularmente restringida siempre que no haya ningún problema al cargarla en el aparato de pulverización que 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 a la fácil operación de la misma.

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.)

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 una pulverización más eficaz de las astillas. Mediante el corte o la pulverización gruesa de la materia prima que contiene celulosa en forma de hoja hasta el tamaño dentro del intervalo tal como se mencionó anteriormente, puede realizarse de manera eficaz la operación de secado que puede realizarse si es necesaria, y además, puede reducirse la carga durante la pulverización.

El contenido de agua en la materia prima que contiene celulosa es del 10 % o menos en masa con relación a la

celulosa de materia prima debido a que la pulverización mencionada más adelante necesita realizarse en el estado de ausencia sustancial de agua con el fin de suprimir la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima. El límite inferior del contenido de agua es del 0 % en masa con relación a la celulosa de materia prima; 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 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 1 al 6 % en masa, con relación a la celulosa de materia prima. Aunque el contenido de agua en la materia prima que contiene celulosa sea mayor que el intervalo anterior, esta puede usarse llevando a cabo una operación de secado conocida hasta la fecha antes de la pulverización ajustado de ese modo el contenido de agua en el sistema durante la pulverización mencionada más adelante dentro del intervalo mencionado más adelante.

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 procedimiento descrito en los ejemplos.

Compuesto básico:

Un ejemplo ilustrativo del compuesto básico usado en la etapa 1 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.

La cantidad del compuesto básico durante la pulverización está en el intervalo de 0,6 a 1,5 mol con relación a 1 mol de la unidad de anhidroglucosa (a continuación en el presente documento esta unidad se denomina a veces "AGU") que constituye la celulosa de materia prima. Cuando la cantidad de adición del compuesto básico es de 0,6 o más en mol con relación a 1 mol de AGU que constituye la celulosa de materia prima (a continuación en el presente documento esta unidad se denomina a veces "AGU"), puede producirse la celulosa alcalina de inmediato en la etapa 2. 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 la AGU de la celulosa de materia prima, 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 o menos en mol, con relación a 1 mol de la AGU de la celulosa de materia prima. Desde el punto de vista mencionado anteriormente, la cantidad del compuesto básico durante la pulverización 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 la AGU de la celulosa de materia prima.

El procedimiento 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, se prefiere añadir el compuesto básico en la materia prima que contiene celulosa seguido por agitación y mezclado de la mezcla resultante, o añadir y mezclar el compuesto básico mientras se agita la materia prima que contiene celulosa.

El compuesto básico puede añadirse en el aparato en el que se lleva a cabo la pulverización tal como se menciona más adelante o en el aparato separado en el que se llevan a cabo la agitación y el mezclado.

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. Un ejemplo ilustrativo del aparato incluye una mezcladora del tipo de cinta, 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, fabricada por Chuoh Kikoh) 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 fases, fabricada por Pacific Machinery & Engineering Co., Ltd.).

La forma del compuesto básico durante el tiempo de adición del compuesto básico no está particularmente restringida; pero se prefiere un estado sólido, en vista de la eficacia durante la pulverización mencionada más

adelante. En el caso de que el compuesto básico se añada en estado sólido, el compuesto básico está preferiblemente en forma de aglomerado, gránulos o polvos en vista del manejo durante la producción así como la dispersión uniforme del compuesto básico en la materia prima que contiene celulosa, aunque el compuesto básico está más preferiblemente en la forma de aglomerado o la forma granular en vista de la operación. Mientras tanto, que el compuesto básico esté en el estado sólido no significa que el compuesto no contenga agua. El compuesto básico puede contener agua como consecuencia de la absorción de humedad de un aire etcétera.

Contenido en agua:

La etapa 1 se lleva a cabo en la condición del 10 % o menos en masa del contenido de agua con relación a la celulosa de materia prima.

Cuando el contenido de agua en el sistema para llevar a cabo la etapa 1 es del 10 % o menos en masa con relación a la celulosa de materia prima, la pulverización puede realizarse en el plazo de un periodo corto de tiempo puesto que la eficacia de la pulverización de la materia prima que contiene celulosa es alta; y al mismo tiempo, la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima es pequeña puesto que se suprime la rotura del enlace glucosídico de la celulosa en presencia de la disolución acuosa básica. Desde este punto de vista, el contenido de agua en el sistema es preferiblemente del 7 % o menos en masa, o más preferiblemente del 6 % o menos en masa, con relación a la celulosa de materia prima. El límite inferior del contenido de agua es del 0 % en masa. Puesto que es necesario un coste extraordinariamente grande en la operación para eliminar completamente el agua de 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 1 % o más, con relación a la celulosa de materia prima. Además, el contenido de agua con relación a la celulosa de materia prima 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 1 al 6 % en masa, en vista de la eficacia de pulverización, la supresión de la disminución en el grado de polimerización y los costes operativos.

La medición del contenido de agua durante la pulverización en la etapa 1 puede realizarse de la misma manera que la medición del contenido de agua en la materia prima que contiene celulosa. Mientras tanto, en la presente invención, en cuanto al contenido de agua antes de la pulverización o al principio de la pulverización, especialmente cuando el compuesto básico se usa en la forma de aglomerado o granular, hay una posibilidad de que el contenido de agua sea diferente dependiendo de la parte de la que se tome la muestra puesto que el compuesto básico no se dispersa uniformemente en la materia prima que contiene celulosa. Por consiguiente, en la presente invención, el contenido de agua medido en la mezcla de polvo de celulosa después de la finalización de la pulverización en la etapa 1 se toma como el contenido de agua durante la pulverización en la etapa 1.

Pulverización:

La operación de pulverización es la operación en la que la materia prima que contiene celulosa se pulveriza mientras que el compuesto básico se dispersa lo más uniformemente posible en la materia prima que contiene celulosa pulverizada, obteniendo de este modo la mezcla de polvo de celulosa. Mediante esta pulverización, puede obtenerse la mezcla de polvo de celulosa que tiene la mediana del diámetro de la materia prima que contiene celulosa de 110 μm o menos. Cuando se usa el compuesto básico en el estado sólido como compuesto básico, la pulverización del compuesto básico tiene lugar simultáneamente con la pulverización de la materia prima que contiene celulosa.

Si la mediana del diámetro de la materia prima que contiene celulosa en la mezcla de polvo de celulosa (a continuación en el presente documento, esta se denomina a veces "celulosa en polvo") es de 110 μm o menos, la conversión en la celulosa alcalina en la etapa 2 tiene lugar de inmediato. Desde este punto de vista, la mediana del diámetro de la celulosa en polvo es preferiblemente de 100 μm o menos, o más preferiblemente de 80 μm o menos. Por otro lado, si la mediana del diámetro de la celulosa en polvo es de 10 μm o más, la disminución en el grado de polimerización de la celulosa durante la pulverización es pequeña, de modo que este tamaño es preferible. Desde este punto de vista, la mediana del diámetro de la celulosa en polvo es más preferiblemente de 20 μm o más, todavía más preferiblemente de 30 μm o más, todavía más preferiblemente de manera adicional de 40 μm o más, o incluso todavía más preferiblemente de manera adicional de 50 μm o más. Para aumentar la tasa y el rendimiento de la conversión en la celulosa alcalina y suprimir la disminución en el grado de polimerización durante la pulverización, la mediana del diámetro de la celulosa en polvo está preferiblemente en el intervalo de 10 a 110 μm , más preferiblemente en el intervalo de 20 a 110 μm , todavía más preferiblemente en el intervalo de 30 a 110 μm , incluso todavía más preferiblemente de manera adicional en el intervalo de 40 a 100 μm , o lo más preferiblemente en el intervalo de 50 a 80 μm . La mediana del diámetro de la celulosa en polvo en la presente invención puede medirse mediante el procedimiento descrito en los ejemplos.

La máquina de pulverización que va a usarse no está particularmente restringida siempre que pueda pulverizar la materia prima que contiene celulosa hasta la mediana del diámetro pretendido y pueda dispersar el compuesto básico en la materia prima que contiene celulosa lo más uniformemente posible.

Los ejemplos específicos de máquinas de pulverización incluyen 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 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 mortero, un molino de piedra y un molino Masscolloider, un molino Fret, un molino de muelas verticales, un molino de cuchillas, un molino de púas y un molino de corte. Entre los mismos, en vista de la productividad así como de la eficacia de pulverización de la materia prima que contiene celulosa, se prefieren molinos de medio dirigido por recipiente y molinos de agitación de medio; se prefieren más 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 procedimiento de pulverización, puede realizarse la pulverización mediante cualquiera de un procedimiento discontinuo y un procedimiento continuo.

El material del aparato y/o el medio usado en la 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 la pulverización de la materia prima que contiene celulosa, se prefieren hierro, acero inoxidable, zircona, carburo de silicio y nitruro de silicio; y en vista de la aplicabilidad industrial, se prefieren más hierro y acero inoxidable.

Desde el punto de vista de la eficacia de la pulverización de la materia prima que contiene celulosa, 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 tamaño de la celulosa en polvo hasta el diámetro de partícula pretendido; y además, no se teme la contaminación de la celulosa como consecuencia del mezclado de desnochado 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 está dentro de este intervalo, aumenta la frecuencia de contacto de la materia prima que contiene celulosa con la barra, y además, puede potenciarse la eficacia de pulverización sin entorpecer el movimiento del medio. En este caso, la proporción de llenado significa el volumen aparente de la barra con relación al volumen de la parte en agitación del recipiente en el molino vibratorio.

La temperatura durante la 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, 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.

El tiempo para la pulverización puede ajustarse de manera apropiada de manera que la mediana del diámetro de la celulosa en polvo pueda llegar a ser el valor pretendido. El tiempo para la 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. Con vistas a reducir la mediana del diámetro de la celulosa en polvo así como la supresión de la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima, 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.

Durante la pulverización, es preferible pulverizar bajo una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno según sea apropiado con vistas a evitar la coloración y la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima.

Habitualmente, la materia prima que contiene celulosa está en forma de fibra en la fase temprana de la pulverización; y a medida que la pulverización progresa, disminuye la cantidad de la materia prima que contiene celulosa en forma de fibra, mientras que la cantidad de la materia prima que contiene celulosa en forma de polvo aumenta. Además, a medida que la cantidad de la materia prima que contiene celulosa en forma de fibra disminuye, aumenta la densidad aparente de la materia prima que contiene celulosa. En este caso, si la cantidad de la materia prima que contiene celulosa en forma de polvo en la mezcla de polvo de celulosa es grande, la tasa y el rendimiento de conversión en la celulosa alcalina en la etapa 2 son altos en proporción a la misma. Por consiguiente, con el fin de producir la conversión de manera eficaz en la celulosa alcalina en la etapa 2 y suprimir la disminución en el grado de polimerización durante la pulverización, la densidad aparente de la mezcla de polvo de celulosa después de la pulverización está preferiblemente en el intervalo de 100 a 750 kg/m³, más preferiblemente en el intervalo de 150 a 500 kg/m³, o todavía más preferiblemente en el intervalo de 200 a 350 kg/m³.

Etapa 2

- 5 En la etapa 2, se ajusta el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa en el intervalo del 30 al 100 % en masa con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa usada en la etapa 1 añadiendo agua a la mezcla de polvo de celulosa obtenida en la etapa 1, obteniendo de ese modo la celulosa alcalina en forma de polvo.

Contenido de agua:

- 10 Se ajusta el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa en el intervalo del 30 al 100 % en masa con relación a la celulosa (celulosa de materia prima) en la materia prima que contiene celulosa usada en la etapa 1, de modo que una parte o toda la celulosa de materia prima se convierte en celulosa alcalina.

- 15 Si el contenido de agua después del ajuste es del 30 % o más en masa con relación a la celulosa de materia prima, se produce con alto rendimiento la celulosa alcalina en forma de polvo que tiene un alto índice de conversión en la celulosa alcalina (esto se mencionará más adelante). Desde este punto de vista, el contenido de agua después del ajuste es preferiblemente del 35 % o más en masa, o más preferiblemente del 40 % o más en masa, con relación a la celulosa de materia prima. Por otro lado, si el contenido de agua después del ajuste es del 100 % o menos en masa con respecto a la celulosa de materia prima, se produce con alto rendimiento la celulosa alcalina en forma de polvo que tiene un alto índice de conversión en la celulosa alcalina, y además, puede obtenerse el éter de celulosa con alto rendimiento (basado en el agente de eterificación) mediante la reacción de eterificación mencionada más adelante. Desde este punto de vista, el contenido de agua después del ajuste es preferiblemente del 70 % o menos en masa, o preferiblemente del 60 % o menos en masa, con relación a la celulosa de materia prima. Con el fin de potenciar el índice de conversión en la celulosa alcalina, se ajusta el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa preferiblemente en el intervalo del 35 al 70 % en masa, o más preferiblemente en el intervalo del 40 al 60 % en masa, con relación a la celulosa de materia prima.

- 30 Para dispersar uniformemente agua en la mezcla de polvo de celulosa, se prefiere añadir agua a la mezcla de polvo de celulosa seguido por agitación y mezclado de la mezcla resultante, o añadir y mezclar agua en la mezcla de polvo de celulosa mientras se agitan.

- 35 El aparato para llevar a cabo la agitación y el mezclado no está particularmente restringido siempre que el aparato pueda mezclar agua con la mezcla de polvo de celulosa. 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 procedimiento para la adición de agua, no hay ninguna restricción particular; y por tanto, puede añadirse agua o bien toda de una vez o bien mediante una adición dividida. Cuando se añade agua, se prefiere el rociado.

- 40 Envejecimiento:

- 45 En la presente invención, para facilitar la tasa de producción de la celulosa alcalina, se prefiere llevar a cabo envejecimiento después de que el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa se ajuste en la etapa 2 anterior. En la presente invención, envejecimiento significa que se permite que la mezcla de polvo de celulosa después del ajuste del contenido de agua esté en reposo a una determinada temperatura durante un periodo de tiempo prescrito con o sin agitación.

- 50 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.

- 60 En cuanto al aparato para el envejecimiento, no hay ninguna restricción particular. Los ejemplos específicos del aparato para el envejecimiento son iguales que los descritos en los párrafos para la agitación y el mezclado del compuesto básico. En vista de una operación conveniente, el envejecimiento se lleva a cabo preferiblemente en el mismo aparato que el aparato en el que se añade agua a la mezcla de polvo de celulosa seguido por agitación y mezclado de la mezcla resultante.

- 65 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 mediana del diámetro de la celulosa en polvo, 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 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 en polvo así como la celulosa alcalina que va a producirse.

Celulosa alcalina:

En la etapa 2 mencionada anteriormente, se obtiene la celulosa alcalina en forma de polvo como la mezcla en forma de polvo (a continuación en el presente documento, esta mezcla se denomina a veces "mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina"); y esta mezcla puede usarse, sin realizar o realizando purificación según sea necesario mediante un procedimiento 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 en polvo en la celulosa alcalina en la etapa 2 puede observarse mediante la medición de difracción de rayos X en cristal.

En la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina, existe la celulosa alcalina en forma de polvo y la celulosa en polvo no convertida en la celulosa alcalina. Por consiguiente, en la presente invención, la proporción de la celulosa alcalina en forma de polvo con respecto a la celulosa en polvo 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 polvo que contiene celulosa alcalina.

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

(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 en polvo, 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 polvo que contiene 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 procedimiento de producción de la presente invención, la mezcla de polvo que contiene 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 en polvo.

Cuanto mayor es el índice de conversión en la celulosa alcalina, mayor es la cantidad de la celulosa alcalina en la mezcla de polvo que contiene 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.

Procedimiento para producir el éter de celulosa

El procedimiento para producir el éter de celulosa según la presente invención se caracteriza porque la celulosa alcalina obtenida mediante el procedimiento 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:

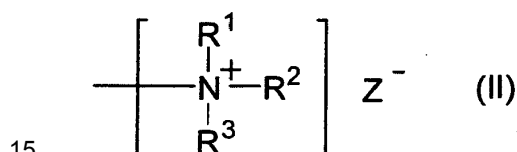
En cuanto al agente de eterificación usado en la presente invención, pueden usarse diversos agentes de eterificación que son las materias primas para éteres de celulosa conocidos hasta la fecha siempre que el agente sea un compuesto que tiene un sitio reactivo para reaccionar con la celulosa alcalina 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.

5 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 R^1 a 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).

20 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 vista de la solubilidad del éter de celulosa obtenido en la presente invención en un disolvente polar.

25 En cuanto al grupo alcoxilo de Y que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, se prefiere un grupo alcoxilo alifático que tiene una cadena hidrocarbonada lineal o ramificada en vista de la solubilidad en el disolvente polar anterior.

El grupo sulfo y el grupo carboxilo de Y son preferiblemente una sal con un metal alcalino en vista de la estabilidad en almacenamiento del agente de eterificación.

30 En cuanto al grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 3 átomos de carbono de R^1 a R^3 en la fórmula general (II), se prefiere particularmente un grupo metilo en vista de la fácil disponibilidad de la materia prima del mismo.

35 En cuanto a Z^- en la fórmula general (II), puede mencionarse un ion inorgánico tal como un ion de compuesto halogenado e iones orgánicos tales como un ion de alquilsulfato y un ion de ácido alifático, aunque se prefieren un ion de compuesto halogenado y un ion de alquilsulfato que tiene de 1 a 3 átomos de carbono en vista de la solubilidad en agua del éter de celulosa que va a obtenerse en la presente invención, mientras que se prefiere más un ion de compuesto halogenado.

40 Un ejemplo ilustrativo del ion de compuesto halogenado incluye un ion cloruro, un ion bromuro y un ion yoduro; sin embargo, en vista de la estabilidad química y la fácil disponibilidad, se prefieren un ion cloruro y un ion bromuro, aunque se prefiere más un ion cloruro.

45 En el caso de que W sea un átomo de halógeno, en vista de la estabilidad en almacenamiento del agente de eterificación, W es preferiblemente cloro o bromo, aunque W es más preferiblemente cloro.

Un ejemplo específico del agente de eterificación mostrado mediante la fórmula general (I) incluye (i) un epoxialcano, (ii) un alquilglicidiléter, (iii) un alquilo halogenado, (iv) un alquiléter de halogenohidrina, (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, (viii) un compuesto que tiene un grupo de halogenohidrina, (ix) un compuesto que tiene un grupo sulfo y un grupo de halogenohidrina, (x) un compuesto que tiene un grupo de halogenohidrina y un grupo hidroxilo distinto del grupo de halogenohidrina, (xi) un compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo epoxi, (xii) un compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un átomo de halógeno, y (xiii) un compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo de halogenohidrina.

Un ejemplo ilustrativo de (i) el epoxialcano incluye epoxialcanos que tienen de 2 a 20 átomos de carbono tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, 1,2-epoxihexano, 1,2-epoxioctano, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxidodecano y 1,2-epoxioctadecano.

Un ejemplo ilustrativo de (ii) el alquilglicidiléter incluye alquilglicidiléteres que contienen un grupo alquilo que tiene de

1 a 18 átomos de carbono, tales como metilglicidiléter, etilglicidiléter, propilglicidiléter, n-pentilglicidiléter, isopentilglicidiléter, n-octilglicidiléter, 2-etilhexilglicidiléter, n-decilglicidiléter, isodecilglicidiléter, laurilglicidiléter, cetilglicidiléter, estearilglicidiléter e isoestearilglicidiléter.

- 5 Un ejemplo ilustrativo de (iii) el alquilo halogenado incluye alquilos halogenados que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como cloruro de metilo, cloruro de etilo, bromuro de etilo, cloruro de octilo y cloruro de estearilo.

Un ejemplo ilustrativo de (iv) el alquil éter de halogenohidrina incluye alquiléteres de halogenohidrina que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como 1-cloro-2-hidroxi-3-metoxipropano, 1-cloro-2-hidroxi-3-etoxipropano, 1-cloro-2-hidroxi-3-propoxipropano, 1-cloro-2-hidroxi-3-butoxipropano, 1-cloro-2-hidroxi-3-octoxipropano y 1-cloro-2-hidroxi-3-octadeciloxipropano.

Un ejemplo ilustrativo de (v) el compuesto que tiene un grupo sulfo y un grupo epoxi incluye 1-sulfo-19,20-epoxieicosano, 1-sulfo-9,10-epoxidecano, 1-sulfo-5,6-epoxihexano, 1-sulfo-3,4-epoxibutano, ácido glicidilsulfónico, y una sal de sodio o potasio de los mismos.

Un ejemplo ilustrativo de (vi) el compuesto que tiene un grupo hidroxilo y un grupo epoxi incluye 1-hidroxi-19,20-epoxieicosano, 1-hidroxi-9,10-epoxidecano, 1-hidroxi-5,6-epoxihexano, 1-hidroxi-3,4-epoxibutano y glicidol.

- 20 Un ejemplo ilustrativo de (vii) el compuesto que tiene un átomo de halógeno y un grupo carboxilo incluye ácido cloroacético, ácido 3-cloropropiónico, ácido 4-clorobutanoico, ácido 8-clorooctanoico, ácido 18-cloroesteárico, y una sal de sodio o potasio de los mismos.

Un ejemplo ilustrativo de (viii) el compuesto que tiene un grupo de halogenohidrina incluye 2-clororoetanol, 1-cloro-2-hidroxi-3-propoxipropano, 1-cloro-2-hidroxi-3-butoxipropano, 1-cloro-2-hidroxi-3-octoxipropano, 1-cloro-2-hidroxi-3-octadeciloxipropano y 1-cloro-2-hidroxi-3-octadeciloxipropano.

Un ejemplo ilustrativo de (ix) el compuesto que tiene un grupo sulfo y un grupo de halogenohidrina incluye 1-cloro-2-hidroxi-3-sulfo-3-propoxipropano, 1-cloro-2-hidroxi-4-sulfo-3-butoxipropano, 1-cloro-2-hidroxi-6-sulfo-3-octoxipropano, 1-cloro-2-hidroxi-12-sulfo-3-octadeciloxipropano, 1-cloro-2-hidroxi-18-sulfo-3-octadeciloxipropano, y una sal de sodio o potasio de los mismos.

Un ejemplo ilustrativo de (x) el compuesto que tiene un grupo de halogenohidrina y un grupo hidroxilo distinto del grupo de halogenohidrina incluye 1-cloro-2,3-dihidroxi-3-propoxipropano, 1-cloro-2,4-dihidroxi-3-butoxipropano y 1-cloro-2,18-dihidroxi-3-octadeciloxipropano.

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.

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.

Un ejemplo ilustrativo de (xiii) el compuesto que tiene un grupo mostrado mediante la fórmula general (II) y un grupo de halogenohidrina incluye una sal de cloruro, una sal de bromuro y una sal de metilsulfato de 1-cloro-2-hidroxi-3-propoxipropano-3-trimetilamonio, 1-cloro-2-hidroxi-3-butoxipropano-4-trimetilamonio, 1-cloro-2-hidroxi-3-octoxipropano-8-trimetilamonio y 1-cloro-2-hidroxi-3-octadeciloxipropano-18-trimetilamonio.

Entre los mismos, en vista de la reactividad y la fácil disponibilidad, se prefieren (i) un epoxialcano, (ii) un alquilglicidiléter, (iii) un alquilo halogenado, (iv) un alquiléter de halogenohidrina, (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 halogenohidrina, (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 halogenohidrina; 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 halogenohidrina, (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 halogenohidrina; 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-sulfo-3-propoxipropano de sodio, (xi) sal de cloruro de glicidiltrimetilamonio, y (xiii) sal de cloruro de 1-cloro-2-hidroxi-3-propoxipropano-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.

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

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 procedimiento de la presente invención es de 0,001 o más en mol con relación a 1 mol de AGU de la celulosa 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). 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 3 mol, con relación a 1 mol total de AGU de la celulosa de materia prima en la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina usada como materia prima para la esterificación 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 polvo que contiene celulosa alcalina").

Si el agente de eterificación tiene un átomo de halógeno como sitio de 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 polvo que contiene 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 1, 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 1.

Además, si el agente de eterificación tiene un grupo funcional ácido tal como un grupo carboxílico, el compuesto básico en la mezcla de polvo que contiene 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 "Procedimiento 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 procedimiento de adición del agente de eterificación cuando se añade a la mezcla de polvo que contiene 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 polvo que contiene 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 polvo que contiene 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 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 polvo que contiene 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, metiletiletetona y metilisobutiletetona; un éter tal como tetrahidrofurano, 1,4-dioxano, etilenglicoldimetiléter y dietilenglicoldimetiléter y un disolvente polar no protónico tal como acetonitrilo y dimetilsulfóxido.

Entre los mismos, en vista del rendimiento de 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, etilenglicoldimetiléter y acetonitrilo; y en vista de la seguridad del disolvente no acuoso, se prefieren más terc-butanol, isopropanol y etilenglicoldimetiléter.

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 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 suspensión o el estado de polvo fluido que no es 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 polvo que contiene 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 procedimiento de producción de la presente invención.

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.

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 procedimiento 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.

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).

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.

Producción de hidroxietilcelulosa cationizada, hidroxipropilcelulosa cationizada, etcétera:

En el procedimiento 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 procedimiento 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.

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-hidroxipropano-3-trimetilamonio, puede producirse una hidroxipropilcelulosa cationizada o una hidroxietilcelulosa cationizada.

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 procedimientos de producción.

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

Etapa 1: Se pulveriza una materia prima que contiene celulosa en presencia de 0,6 o más a 1,5 o menos en mol de un compuesto básico con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa que constituye la celulosa en dicha materia prima que contiene celulosa y en la condición en la que el contenido de agua de la misma con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa es del 10 % o menos en masa, obteniendo de ese modo una mezcla de polvo de celulosa que tiene la mediana del diámetro de la materia prima que contiene celulosa de 110 μm o menos.

Etapa 2: Se ajusta el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa obtenida en la etapa 1 al 30 o más en masa y al 100 % o menos en masa con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa usada en la etapa 1 añadiendo agua a la mezcla de polvo de celulosa obtenida en la etapa 1, obteniendo de ese modo una celulosa alcalina en forma de polvo.

2. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según 1, en el que el compuesto básico durante la pulverización en la etapa 1 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.

3. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según 1 o 2, en el que la cantidad del compuesto básico durante la pulverización en la etapa 1 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.

4. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 3, en el que la cantidad de agua durante la pulverización 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 1 % o más en masa y del 7 % o menos en masa, o preferiblemente del 6 % o menos en masa.

5. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 4, en el que la mediana del diámetro de la materia prima que contiene celulosa después de la pulverización en la etapa 1 es de 10 μm o más, preferiblemente de 20 μm o más, más preferiblemente de 30 μm o más, todavía más preferiblemente de 40 μm o más, o todavía más preferiblemente de manera adicional de 50 μm o más, y de 110 μm o menos, preferiblemente de 100 μm o menos, o más preferiblemente de 80 μm o menos.

6. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 5, en el que la cantidad de agua en la mezcla de polvo de celulosa después de la adición de agua en la etapa 2 es del 35 % o más en masa, o preferiblemente del 40 % o más en masa, y del 70 % o menos en masa, o preferiblemente del 60 % o menos en masa, con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa usada en la etapa 1.

7. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 6, 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 de agua en la etapa 2.

8. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según 7, en el que la temperatura de envejecimiento es de 38 °C o más, preferiblemente de 40 °C o más, o más preferiblemente de 50 °C o más, y de 80 °C o menos, preferiblemente de 75 °C o menos, o más preferiblemente de 70 °C o menos.

9. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según 7 u 8, 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 de 1 hora o más, y de 12 horas o menos, preferiblemente de 6 horas o menos, o más preferiblemente de 3 horas o menos.

10. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 9, en el que la densidad aparente de

la mezcla de polvo de celulosa es 100 kg/m³, preferiblemente de 150 kg/m³, o más preferiblemente de 200 kg/m³, y de 750 kg/m³ o menos, preferiblemente de 500 kg/m³ o menos, o más preferiblemente de 350 kg/m³ o menos.

11. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 10, en el que el contenido de agua en la materia prima que contiene celulosa 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 1 % o más en masa, y del 10 % o menos en masa, preferiblemente del 7 % o menos en masa, o más preferiblemente del 6 % o menos en masa, con relación a la celulosa.

12. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 11, en el que la pulverización en la etapa 1 se lleva a cabo usando un aparato de pulverización, preferiblemente un aparato de pulverización seleccionado 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; más preferiblemente un molino de medio dirigido por recipiente o un molino de agitación de medio; todavía más preferiblemente un molino de medio dirigido por recipiente; todavía más preferiblemente de manera adicional un molino de bolas vibratorio, un molino de barras vibratorio o un molino de tubo vibratorio; y particularmente de manera preferible un molino de barras vibratorio.

13. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 12, en el que el grado de polimerización promedio de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa 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.

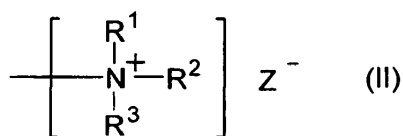
14. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de 1 a 13, en el que la cristalinidad de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa en la etapa 1 es del 10 % o más, preferiblemente del 20 % o más, más preferiblemente del 50 % o más, o todavía más preferiblemente del 60 % o más, y del 95 % o menos, preferiblemente del 90 %, o más preferiblemente del 80 % o menos.

15. Un procedimiento para producir un éter de celulosa que comprende producir una celulosa alcalina mediante el procedimiento de producción según cualquiera de 1 a 14 y hacerreaccionar la celulosa alcalina con un agente de eterificación, preferiblemente con un agente de eterificación mostrado mediante la siguiente fórmula general (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).

[Quím. 2]



(En la fórmula, cada uno de R¹ a R³ 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).

16. El procedimiento para producir el éter de celulosa según 15, 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.

17. El procedimiento para producir el éter de celulosa según 15 ó 16, en el que el grupo sulfo y el grupo carboxilo en Y de la fórmula general (I) son sales de un metal alcalino.

18. El procedimiento para producir el éter de celulosa según 15 ó 16, en el que el grupo hidrocarbonado de R¹ a R³ en la fórmula general (II) es un grupo metilo.

19. El procedimiento para producir el éter de celulosa según cualquiera de 15 a 18, en el que W en la fórmula general (I) es un grupo epoxi, un átomo de cloro o un átomo de bromo.

20. El procedimiento para producir el éter de celulosa según 15, 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 alquilglicidiléter, un alquilo halogenado, un alquiléter de halogenohidrina, un compuesto que tiene un grupo sulfo 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 sulfo y un grupo de halogenohidrina, 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 halogenohidrina; preferiblemente uno o más agentes de eterificación seleccionados del grupo que consiste en un epoxialcano, un compuesto que tiene un grupo sulfo 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 sulfo y un grupo de halogenohidrina, 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 halogenohidrina; 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.

21. El procedimiento para producir el éter de celulosa según cualquiera de 15 a 20, 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 3 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 procedimiento según cualquiera de 1 a 14.

22. El procedimiento para producir el éter de celulosa según cualquiera de 15 a 21, 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, preferiblemente del 5 % o más en masa, más preferiblemente del 10 % o más en masa, o todavía más preferiblemente del 12 % o más en masa, y del 100 % o menos en masa, preferiblemente 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.

23. El procedimiento para producir el éter de celulosa según 22, 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, etilenglicoldimetiléter y acetónitrilo; más preferiblemente una o más clases seleccionadas del grupo que consiste en terc-butanol, isopropanol y etilenglicoldimetiléter.

24. El procedimiento para producir el éter de celulosa según cualquiera de 15 a 23, en el que la 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.

25. El procedimiento para producir el éter de celulosa según cualquiera de 15 a 24, 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 la α -celulosa como el contenido de la celulosa en la pulpa de materia prima (celulosa de materia prima). Se calculó la cantidad de AGU en la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina en la etapa de eterificación a partir del contenido de la α -celulosa y la cantidad de carga en la etapa de eterificación.

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

(1) Cálculo del contenido de α -celulosa en la pulpa de materia prima

Se calculó el contenido de la α -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 α -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 2θ = de 5 a 45° y velocidad de barrido de rayos X de 10°/minuto. La muestra para la medición era un aglomerado que tenía un área de 320 mm² 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 en la pulpa.

Se midió la cantidad de agua durante la pulverización en la etapa 1 del mismo modo que los que se siguieron en la medición de la cantidad de agua en la pulpa tal como se mencionó anteriormente, excepto porque se usó la mezcla de polvo de celulosa después de la finalización de la pulverización en lugar de la pulpa como muestra de medición. 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 este valor como la cantidad de agua durante la pulverización.

(4) Medición de la densidad aparente de la mezcla de polvo de celulosa

Se realizó la medición usando un instrumento Powder Tester (fabricado por Hosokawa Micron Corp.). Se hizo gotear la muestra a través de un canal mientras se hacía vibrar un tamiz de modo que se recogiese en un recipiente prescrito (volumen de 100 ml); y entonces, se calculó la densidad aparente midiendo el peso de la muestra en el recipiente. Sin embargo, en cuanto a la muestra similar a algodón, se hizo gotear a través de un canal sin pasar a través del tamiz de modo que se recogiese en un recipiente prescrito (volumen de 100 ml); y entonces, se calculó la densidad aparente midiendo el peso de la muestra en el recipiente.

(5) Medición de la mediana del diámetro de la celulosa en polvo

Se midió la mediana del diámetro de la celulosa en polvo usando el analizador de la distribución de partículas de dispersión por difracción/láser LA-920 (nombre comercial, fabricado por Horiba Ltd.) mientras se dispersaba la mezcla de polvo de celulosa en etanol. Específicamente, antes de la medición de la mediana del diámetro, se añadió la mezcla de polvo de celulosa en etanol de manera que la concentración después de la adición podría llegar a ser del 70 al 95 % como transmitancia de la misma, y entonces se dispersó mediante tratamiento ultrasónico; y después de la disolución de hidróxido de sodio (NaOH) y la dispersión de la celulosa en polvo, se realizó la medición.

(6) Cálculo del índice de conversión en la celulosa alcalina

Cálculo del índice de conversión en la celulosa alcalina en los ejemplos 1 a 11 y los ejemplos comparativos 1 a 6:

A partir de la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina obtenida añadiendo y mezclando la mezcla de polvo de celulosa con agua, se tomó 1 g de la muestra; y entonces, después de permitir que la muestra reposara de manera estática en un recipiente sellado a temperatura ambiente durante una hora, se midió la intensidad de la difracción de rayos X. 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 los mismos que los descritos en el “(2) cálculo de la cristalinidad” anterior, excepto porque la muestra usada era la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina en lugar de la pulpa.

Cálculo del índice de conversión en la celulosa alcalina en los ejemplos 12 a 16:

El cálculo del índice de conversión en la celulosa alcalina en los ejemplos 12 a 16 se realizó del mismo modo que el ejemplo 1, excepto porque la medición de la intensidad de difracción de rayos X se realizó en el plazo de 10 minutos después de la finalización del envejecimiento.

(7) Cálculo de la cantidad de introducción del grupo de sustitución

(7-1) 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 procedimiento 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 propilenoxi 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 propilenoxil) se obtuvieron a partir de los valores medidos según el procedimiento para el análisis de la hidroxipropilcelulosa descrito en la Farmacopea Japonesa (15ª revisión), excepto porque el valor de medición de la cantidad del 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 liofilizó esta disolución acuosa para obtener la C-HPC purificada. Se midió la cantidad del 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 hidroxipropoxi (%) en la C-HPC purificada según "el procedimiento 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 hidroxipropoxi (b (mol/g)) (el peso de fórmula de $-\text{OC}_3\text{H}_6\text{OH}$ es de 75,09) a partir de la siguiente ecuación de cálculo (5).

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

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 propilenoxi (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 propilenoxi.)

(7-2) Cálculo del grado de sustitución del grupo etilenoxi de la hidroxietilcelulosa

Se obtuvo el número promedio del grupo etilenoxi presente en la hidroxietilcelulosa obtenida mediante el procedimiento 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 etilenoxi") según "el procedimiento 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 hidroxietoxi (%) en la HEC purificada obtenida.

(7-3) Cálculo del grado de sustitución del grupo carboximetilo de la carboximetilcelulosa

El número promedio del grupo carboximetilo presente en la carboximetilcelulosa obtenida mediante el procedimiento 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") se midió mediante el siguiente procedimiento.

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.

Específicamente, después de que una muestra de CMC después de la purificación y el secado se descompusiese mediante el procedimiento 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).

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

(En la ecuación (8), 162 muestra el peso molecular de 1 mol de la anhidroglucosa; 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)).

(8) Medición del grado de polimerización promedio (procedimiento de cobre-amoniaco)

(8-1) Medición del grado de polimerización promedio en viscosidad de la pulpa

Se midió el grado de polimerización promedio en viscosidad de la celulosa en la pulpa usada como materia prima que contiene celulosa en cada ejemplo y ejemplo comparativo mediante el procedimiento mostrado a continuación.

(i) Preparación de la disolución de medición:

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 la anterior cambiando la cantidad de carga de la pulpa en el intervalo de 20 a 500 mg.

(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 un armario de temperatura constante ($20 \pm 0,1$ °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 (η_{sp}/c) a cada concentración mediante la siguiente ecuación.

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

(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.

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

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

(8-2) Medición del grado de polimerización promedio en viscosidad de la celulosa alcalina y la celulosa en la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina

Se calculó el grado de polimerización promedio en viscosidad de la celulosa alcalina y la celulosa en la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina obtenida en cada ejemplo o ejemplo comparativo mediante un procedimiento similar al usado en el punto (8-1) anterior, Medición del grado de polimerización promedio en viscosidad de la pulpa, después de convertirse la celulosa alcalina en la celulosa purificada mediante el procedimiento descrito a continuación.

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

Después de que se dispersase 1 g de la mezcla que contiene celulosa alcalina obtenida en cada ejemplo y 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.

(8-3) 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, HEC o CMC 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 propilenoxi obtenidos mediante las ecuaciones de cálculo (6) y (7), respectivamente; p muestra el grado de sustitución del grupo etilenoxi; y q muestra el grado de sustitución del grupo carboximetilo, en la que p = q = 0 cuando se mide C-HPC, k = m = q = 0 cuando se mide HEC y k = m = p = 0 cuando se mide CMC).

(9) 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, HEC 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).

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

Ejemplo 1 (Producción de celulosa alcalina)

Se cambió pulpa de madera en forma de hoja (Biofloc HV+ (1500 como grado de polimerización promedio, 93 % como el contenido de la α -celulosa, 65 % como la cristalinidad y 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 (500 g) en la secadora de vacío VO-320 (nombre comercial, fabricada por Advantec Toyo Kaisha, Ltd.) a 20 kPa y 105 °C en corriente de nitrógeno durante 2 horas para obtener la pulpa secada en forma de astillas que tiene 1500 como grado de polimerización promedio, 96,4 % como contenido de la α -celulosa, 65 % como cristalinidad y 3,6 % como contenido de agua.

Etapas 1:

Se cargaron la pulpa secada en forma de astillas tal como se mencionó anteriormente (100 g) y 23,8 g de hidróxido de sodio (Tosoh Pearl (nombre comercial), gránulos con el diámetro de gránulo promedio de 0,7 mm, fabricado por Tosoh Copr.; esta cantidad corresponde a 1,0 mol con relación a 1 mol de AGU) en el molino de barras vibratorio MB-1 de tipo discontinuo (volumen total de 3,5 litros con 13 barras compuestas por SUS 304 que tienen una forma de la sección transversal circular con ϕ de 30 mm, una longitud de barra de 218 mm y una proporción de llenado del 57 %, fabricado por Chuo Kakohki Co., Ltd.); y entonces se llevó a cabo la pulverización durante 15 minutos (número de vibraciones de 20 Hz, amplitud de vibración de 8 mm y temperatura de 30 a 70 °C) para obtener el polvo de celulosa (1) (250 kg/m³ como densidad aparente y 65,3 μ m como mediana del diámetro del polvo de celulosa).

Etapa 2:

Se transfirió la mezcla de polvo de celulosa obtenida (1) a un mortero; y entonces, a esto se le rociaron 25,4 g de agua de manera que el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa se volvió del 30 % con relación a la celulosa de materia prima. Se mezcló esta mezcla usando una mano de mortero a 20 °C durante 5 minutos para obtener la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (1) (0,88 como índice de conversión en la celulosa alcalina y 1179 como grado de polimerización promedio de la celulosa alcalina y la celulosa). En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplos 2 a 10 (Producción de celulosa alcalina)

Se siguieron los mismos procedimientos que en el ejemplo 1, excepto porque se cambiaron la pulpa de materia prima usada en la etapa 1, la pulpa secada en forma de astillas, la cantidad de carga de NaOH, el tiempo de pulverización y la cantidad de carga de agua en la etapa 2 tal como se muestra en la tabla 1, para obtener las mezclas de polvo que contienen celulosa alcalina (2) a (10). En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo 11

Etapa 1:

Se siguió el mismo procedimiento que el ejemplo 1, excepto porque se usaron 106,2 g de la pulpa en forma de astillas que contenía el 10 % de agua que se obtuvo añadiendo 6,2 g de agua a 100 g de la pulpa secada en forma de astillas obtenida en el ejemplo 1 como materia prima en la etapa 1, y porque el tiempo de pulverización se cambió a 12 minutos, para obtener la mezcla de polvo de celulosa.

Etapa 2:

Se siguió el mismo procedimiento que el ejemplo 1, excepto porque se rociaron 19,3 g de agua de manera que el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa se volvió del 30 % con relación a la celulosa de materia prima, para obtener la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (11). En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplos comparativos 1 y 2 (Preparación de celulosa alcalina: efecto del contenido de agua en la etapa 2)

Se siguieron los mismos procedimientos que el ejemplo 1, excepto porque se cambiaron la pulpa de materia prima, la pulpa secada en forma de astillas usada en la etapa 1, el tiempo de pulverización y la cantidad de carga de agua en la etapa 2 tal como se muestra en la tabla 1, para obtener las mezclas de polvo que contienen celulosa alcalina (17) y (18). En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo comparativo 3 (Producción de celulosa alcalina: efecto del diámetro de partícula de la celulosa en polvo después de la pulverización)

Se siguió el mismo procedimiento que el ejemplo 9, excepto porque se cambió el tiempo de pulverización en la etapa 1 para obtener la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (19). En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplos comparativos 4 y 5 (Producción de celulosa alcalina: efecto de la cantidad del compuesto básico durante la pulverización)

Se siguieron los mismos procedimientos que el ejemplo 10, excepto porque se cambió la cantidad de NaOH en la etapa 1, y además de esto, se cambió el tiempo de pulverización en el ejemplo comparativo 5, para obtener las mezclas de polvo que contienen celulosa alcalina (20) y (21). En la tabla 1 se muestran los resultados.

Ejemplo comparativo 6 (Producción de celulosa alcalina: efecto de la cantidad de agua durante la pulverización)

Etapa 1:

Se siguió el mismo procedimiento que la etapa 1 del ejemplo 1, excepto porque se usaron 125,5 g de la pulpa en forma de astillas que contenía el 30 % de agua que se obtuvo añadiendo 25,5 g de agua a 100 g de la pulpa secada en forma de astillas obtenida en el ejemplo 1 como materia prima en la etapa 1, y porque el tiempo de pulverización se cambió a 32 minutos.

Etapa 2:

Se siguió el mismo procedimiento que la etapa 2 del ejemplo 1, excepto porque no se añadió agua en la etapa 2, para obtener la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (22). En la tabla 1 se muestran los resultados.

[Tabla 1]

Tabla 1

	Etapa 1							Etapa 2		Mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina			
	Pulpa secada en forma de astillas		NaOH		Durante la pulverización		Mezcla de polvo de celulosa		Cantidad de carga de agua (g)	Contenido de agua después de su adición (%) ^{*3}	N.º	Grado de polimerización promedio ^{*4}	Índice de conversión en celulosa alcalina
	Pulpa ^{*1}	Cantidad de carga (g)	Cantidad de carga (g)	(mol) ^{*2}	Contenido de agua (%) ^{*3}	Tiempo de pulverización	Mediana del diámetro de la celulosa en polvo (µm)	Densidad aparente (kg/m3)					
Ejemplo 1	N.º 1	100	23,8	1,0	3,6	15	65	150	25,4	30	(1)	1179	0,88
Ejemplo 2	N.º 1	100	23,8	1,0	3,6	12	76	270	25,4	30	(2)	1272	0,88
Ejemplo 3	N.º 1	100	23,8	1,0	3,6	15	66	280	35,1	40	(3)	1383	0,96
Ejemplo 4	N.º 1	100	23,8	1,0	3,6	15	65	270	44,7	50	(4)	1222	0,97
Ejemplo 5	N.º 1	100	23,8	1,0	3,6	15	65	240	73,6	80	(5)	1241	0,92
Ejemplo 6 ^{*5}	N.º 2	100	23,8	1,0	3,6	22	113	380	25,4	30	(6)	765	0,97
Ejemplo 7 ^{*5}	N.º 1	100	19,0	0,8	3,6	12	150	350	25,4	30	(7)	1068	0,80
Ejemplo 8	N.º 1	100	35,7	1,5	3,6	15	65	210	25,4	30	(8)	1265	1,00
Ejemplo 9	N.º 1	100	19,0	0,8	3,6	20	101	400	25,4	30	(9)	1198	0,85
Ejemplo 10 ^{5*}	N.º 1	100	16,7	0,7	3,6	22	114	500	25,4	30	(10)	1037	0,82
Ejemplo 11 ^{*5}	N.º 1	100	23,8	1,0	10,0	12	112	320	19,3	30	(11)	1228	0,93
Ejemplo comparativo 1	N.º 3	100	23,4	1,0	5,1	12	65	290	18,9	25	(17)	1259	0,71
Ejemplo comparativo 2	N.º 1	100	23,8	1,0	3,6	12	76	270	141,1	150	(18)	1265	0,69
Ejemplo comparativo 3	N.º 1	100	19,0	0,8	3,6	8	188	240	25,4	30	(19)	1340	0,67
Ejemplo comparativo 4	N.º 1	100	11,9	0,5	3,6	22	92	300	25,4	30	(20)	1043	0,66

Ejemplo compara- tivo 5	N.º 1	100	11,9	0,5	3,6	15	129	250	25,4	30	(21)	1309	0,49
Ejemplo compara- tivo 6	N.º 1	100	23,8	1,0	30,0	32	149	630	0,0	30	(22)	759	0,93

* 1 N.º 1 a 3: Diferentes lotes de Bioflock HV+ (nombre comercial, fabricado por Tembec Inc.) se redujeron a astillas y se secaron mediante el mismo procedimiento que el ejemplo
N.º 1: el 65% de cristalinidad, 1500 de grado de polimerización promedio, 96,4% de contenido de a-celulosa y el 3,6% de contenido de agua (frente a celulosa de materia prima)
N.º 2: el 74% de cristalinidad, 1253 de grado de polimerización promedio, el 96,4% de contenido de a-celulosa el 3,6% de contenido de agua (frente a celulosa de materia prima)
N.º 3: el 74% de cristalinidad, 1407 de grado de polimerización promedio, el 94,9% de contenido de a-celulosa y el 5,1% de contenido de agua (frente a celulosa de materia prima)
*2 Con relación a 1 mol de AGU en la celulosa de materia prima
*3 Con relación a la celulosa de materia prima (%)
*4 Grado de polimerización promedio de la celulosa alcalina y la celulosa en la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina
*5 Ejemplos que no están dentro del alcance de la invención tal como se reivindica

Ejemplo 12 (Producción de celulosa alcalina)

5 Se siguió el mismo procedimiento que la etapa 1 y la etapa 2 del ejemplo 1, excepto porque se cambiaron el tiempo de pulverización en la etapa 1 y la cantidad de carga de agua en la etapa 2 a los valores mostrados en la tabla 2, para obtener la mezcla de polvo de celulosa alcalina.

Envejecimiento:

10 Después de eso, se tomó 1 g de la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina en el tubo de tapón de rosca de 50 ml n.º 7 (nombre comercial, fabricado por Maruemu Corp.); y entonces, después de reemplazarse el aire en el mismo por nitrógeno, se tapó herméticamente y entonces se envejeció en un baño a temperatura constante a 40 °C durante 1 hora para obtener la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (12).

15 El grado de polimerización promedio de la celulosa alcalina y la celulosa en la mezcla de polvo obtenida, así como el índice de conversión en la celulosa alcalina, se muestran en la tabla 2.

Ejemplos 13 a 15 (Producción de celulosa alcalina)

20 Se siguieron los mismos procedimientos que el ejemplo 12, excepto porque se cambiaron la temperatura y el tiempo durante el envejecimiento a los valores mostrados en la tabla 2, para obtener las mezclas de polvo que contienen celulosa alcalina (13) a (15). En la tabla 2 se muestran los resultados.

Ejemplo 16 (Producción de celulosa alcalina)

25 Se siguió el mismo procedimiento que la etapa 1 y la etapa 2 del ejemplo 1, excepto porque se cambiaron el tiempo de pulverización en la etapa 1 y la cantidad de carga de agua en la etapa 2 a los valores mostrados en la tabla 2, para obtener la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina.

Envejecimiento:

30 Después de eso, se tomó la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina obtenida en el reactor de tipo mezclador de cinta hermético a la presión mostrado en la figura 1 (volumen de 1,1 litros, fabricado por Nitto Koatsu Co., Ltd.); y después de reemplazarse el aire en el mismo por nitrógeno, se elevó la temperatura hasta 60 °C. Se llevó a cabo el envejecimiento durante 2 horas bajo la atmósfera de nitrógeno con agitación de la mezcla para obtener la mezcla de
35 polvo que contiene celulosa alcalina (16). En la tabla 2 se muestran los resultados.

[Tabla 2]

Tabla 2

	Etapa 1						Etapa 2				Mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina		
	Pulpa seca en forma de astillas		NaOH		Durante la pulverización		Mezcla de polvo de celulosa		Adición de agua		Envejecimiento		Índice de conversión en celulosa alcalina
	Pulpa *1	Cantidad de carga (g)	Cantidad de carga (g)	(mol) *2	Contenido de agua (%) *3	Tiempo de pulverización	Mediana del diámetro de la celulosa en polvo (µm)	Densidad aparente (kg/m3)	Cantidad de adición (g)	Contenido de agua después de su adición (%) *3	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	
Ejemplo 12	N.º 1	100	23,8	1,0	3,6	12	76	270	29,3	34	40	1	0,82
Ejemplo 13	N.º 1	100	23,8	1,0	3,6	12	76	270	29,3	34	40	3	0,86
Ejemplo 14	N.º 1	100	23,8	1,0	3,6	12	76	270	29,3	34	60	1	0,96
Ejemplo 15	N.º 1	100	23,8	1,0	3,6	12	76	270	29,3	34	60	3	1,00
Ejemplo 16	N.º 1	100	23,8	1,0	3,6	12	65	270	35,1	40	60	2	1,00

*1 N.º 1: Bioflock HV+ (65 % de cristalinidad, 1500 de grado promedio de polimerización, 96,4 % de pureza de α-celulosa y 3,6 % de contenido de agua (frente a celulosa de materia prima), fabricado por Tembec Inc.)

*2 Con relación a 1 mol de AGU en la celulosa de materia prima

*3 Con relación a la celulosa de materia prima (%)

*4 Grado promedio de polimerización de la celulosa alcalina y la celulosa en la mezcla en polvo que contiene celulosa alcalina

A partir de los resultados mostrados en las tablas 1 y 2, según el procedimiento de producción de la presente invención, puede observarse que la disminución en el grado de polimerización a partir de la celulosa de materia prima puede suprimirse, y que la celulosa alcalina en forma de polvo que tiene un alto índice de conversión en la celulosa alcalina puede obtenerse eficazmente.

Ejemplo 17 (Producción de hidroxietilcelulosa (HEC))

En el reactor de tipo mezclador de cinta hermético a la presión usado en el ejemplo 16, se cargaron 100 g de la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (2) obtenida en el ejemplo 2 (se usó esto después de la finalización de la etapa 2 del ejemplo 2 seguido por permitir que reposara estáticamente a temperatura ambiente durante 1 hora). Después de reemplazarse el aire en el mismo por nitrógeno, se elevó la temperatura del mismo hasta 40 °C con agitación; y entonces, se cargaron 52,7 g de óxido de etileno (EO) (esta cantidad corresponde a 3,0 mol con relación a 1 mol de AGU en la mezcla de polvo que contiene 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.

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

Como resultado del análisis, el grado de sustitución del grupo etilenoxi era de 2,5; y por tanto, el rendimiento basado en el EO añadido era del 83 %. La fracción soluble en agua de la HEC purificada así obtenida era del 93,4 %.

Ejemplos 18 a 21 (Producción de HEC)

Se siguieron los mismos procedimientos que el ejemplo 17, excepto porque se usó la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (4), (5), (8) o (9) obtenida en los ejemplos 4, 5, 8 ó 9 en lugar de la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (2), y porque las cantidades de las mezclas de polvo que contienen celulosa alcalina y EO se cambiaron a los valores mostrados en la tabla 3, para obtener la HEC purificada. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo 22 (Producción de HEC)

Se siguió el mismo procedimiento que el ejemplo 17, excepto porque se usó la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (16) obtenida en el ejemplo 16 (inmediatamente después del envejecimiento) en lugar de la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (2), y porque las cantidades de la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina y EO usadas se cambiaron a los valores mostrados en la tabla 3, para obtener la HEC purificada. En la tabla 3 se muestran los resultados.

Ejemplo comparativo 7 (Producción de HEC: efecto de la cantidad del compuesto básico durante la pulverización)

Se siguió el mismo procedimiento que el ejemplo 17, excepto porque se usaron 134 g de la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (21) obtenida en el ejemplo comparativo 5 en lugar de 100 g de la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (2), y porque se usaron 76,7 g de EO (esta cantidad corresponde a 3,0 mol con relación a 1 mol de AGU), para obtener la HEC purificada. En la tabla 3 se muestran los resultados.

[Tabla 3]

Tabla 3

	Materia prima		Agente de eterificación		Hidroxiethylcelulosa			
	Mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina n.º	Cantidad de carga (g)	Agente de reacción *1	Cantidad de carga		Grado de sustitución de grupo etilenoxi	Fracción soluble en agua (%)	Rendimiento (%) *3
				(g)	(mol)*2			
Ejemplo 17	(2)	100	EO	52,7	3	2,5	93,4	83
Ejemplo 18	(4)	100	EO	46,7	3	2,7	92,4	89
Ejemplo 19	(5)	100	EO	39,8	3	2,3	79,6	77
Ejemplo 20	(8)	157	EO	76,5	3	2,3	78	77
Ejemplo 21	(9)	141	EO	76,7	3	2,7	85	90
Ejemplo 22	(16)	100	EO	49,5	3	2,3	96	78
Ejemplo comparativo 7	(21)	134	EO	76,7	3	2,4	43	80

*1 Óxido de etileno

*2 Con relación a 1 mol de AGU en la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina

*3 Basándose en el EO añadido

A partir de los resultados mostrados en la tabla 3, puede observarse, en el éster de celulosa obtenido mediante el procedimiento de producción de la presente invención, que la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima es pequeño, que el contenido de la sal es pequeño debido a que la cantidad de uso de la base es pequeña, y que la solubilidad en agua es excelente. El motivo de este aumento en la solubilidad en agua no está claro; pero puede suponerse que esto está provocado por la introducción del sustituyente hidrófilo uniformemente en la totalidad de la celulosa porque se muestra que la celulosa alcalina en forma de polvo de la presente invención tiene un alto índice de conversión en la celulosa alcalina.

Ejemplo comparativo 8 (Producción de HEC: efecto de la cantidad de agua en la etapa 2)

Producción de celulosa alcalina:

Se cambió pulpa de madera en forma de hoja (Biofloc HV+ (1407 como grado de polimerización promedio, el 93 % como el contenido de la α -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 cortando con la granuladora de hojas SGG-220 (fabricada por Horai Co., Ltd.).

Se secó la pulpa obtenida en forma de astillas (500 g) 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 que tiene 1407 como el grado de polimerización promedio, el 94,9 % como el contenido de la α -celulosa, el 74 % como la cristalinidad y el 5,1 % como el contenido de agua.

Etapas 1:

Se siguió el mismo procedimiento que la etapa 1 en el ejemplo 1 usando la pulpa secada en forma de astillas obtenida en el procedimiento mencionado anteriormente para obtener la mezcla de polvo de celulosa (23) (290 kg/m³ como densidad aparente y 64,5 μ m como mediana del diámetro del polvo de celulosa).

Etapas 2:

Se transfirió la mezcla de polvo de celulosa obtenida (23) a un mortero; y entonces a esto se le rociaron 94,5 g de agua de manera que el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa se hizo del 105 % con relación a la celulosa de materia prima. Se mezcló esta mezcla usando una mano de mortero a 20 °C durante 5 minutos para obtener la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (23).

Etapas de reacción de conversión en el hidroxietilo:

En el reactor de tipo mezclador de cinta hermético a la presión usado en el ejemplo 16, se cargaron 100 g de la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (23) obtenida tal como se mencionó anteriormente. Después de reemplazarse el aire en el mismo por nitrógeno, se elevó la temperatura del mismo hasta 40 °C con agitación; y entonces, se cargaron 35,4 g de EO (esta cantidad corresponde a 3,0 mol con relación a 1 mol de AGU en la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina) durante 8,5 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 hidroxietilcelulosa (HEC) en bruto. Después de eso, se siguieron los mismos procedimientos de neutralización y purificación que el ejemplo 16 para obtener la HEC purificada. El grado de sustitución del grupo etilenoxi era de 1,6, y el rendimiento basándose en el EO añadido era del 53 %. La fracción soluble en agua de la HEC purificada así obtenida era del 42 %.

Ejemplo 23 (Producción de C-HPC)

Se cambió pulpa de madera en forma de hoja (Biofloc HV+ (1481 como grado de polimerización promedio, el 93 % como el contenido de la α -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 cortando con la granuladora de hojas SGG-220 (fabricada por Horai Co., Ltd.).

Se secó la pulpa obtenida en forma de astillas (500 g) 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 que tiene 1481 como el grado de polimerización promedio, el 95,4 % como el contenido de la α -celulosa, el 74 % como la cristalinidad y el 4,6 % como el contenido de agua.

Etapas 1:

Se siguió el mismo procedimiento que la etapa 1 en el ejemplo 1 usando la pulpa secada en forma de astillas obtenida en el procedimiento mencionado anteriormente para obtener la mezcla de polvo de celulosa (24) (250 kg/m³ como densidad aparente y 65,3 μ m como mediana del diámetro del polvo de celulosa).

Etapa 2:

Se transfirió la mezcla de polvo de celulosa (24) obtenida en la etapa 1 a un mortero; y entonces a esto se le rociaron 50 g de agua de manera que el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa se hizo del 57 % con relación a la celulosa de materia prima. Se mezcló esta mezcla usando una mano de mortero a 20 °C durante 5 minutos para obtener la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (24) (0,88 como índice de conversión en la celulosa alcalina, y 1172 como grado de polimerización promedio de la celulosa alcalina y la celulosa).

Etapa de reacción de conversión en el hidroxipropilo:

Se cargó la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (24) obtenida en la etapa 2 mencionada anteriormente en la amasadora PNV-1 (volumen de 1,0 litros, fabricada por Irie Shokai Co., Ltd.) equipada con un tubo de reflujo y un embudo de goteo; y entonces, a esto se le añadieron 102,7 g de óxido de propileno (esta cantidad corresponde a 3,0 mol con relación a 1 mol de AGU en la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina) para llevar a cabo la reacción con agitación a 50 °C durante 9 horas. Se llevó a cabo esta reacción tal como sigue: se añadieron gradualmente 34,2 g de óxido de propileno durante 2 horas seguido por envejecimiento a 50 °C durante 1 hora, y se repitió este procedimiento tres veces.

Etapa de la reacción de cationización:

Se tomó la mezcla de reacción (3 g) obtenida en la etapa 3 mencionada anteriormente en un mortero; y entonces, a esto se le añadieron 0,95 g de disolución acuosa al 65 % de disolución de cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (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 el hidroxipropilo). Después de mezclarse estos durante 5 minutos, se transfirió la mezcla resultante al tubo de tapón de rosca de 50 ml n.º 7 (nombre comercial, fabricado por Maruemu Corp.); y entonces, después de reemplazarse el aire en el mismo por nitrógeno, se llevó a cabo la reacción a 50 °C durante 7 horas para obtener la hidroxipropilcelulosa cationizada (C-HPC) en bruto.

Se tomó esta C-HPC en bruto (3,0 g) y se neutralizó mediante ácido láctico. Para obtener los grados de sustitución del grupo propilenoxi y el grupo catiónico, se purificó la disolución neutralizada usando una membrana de diálisis (punto de corte de peso molecular de 1000); y entonces, se liofilizó esta disolución acuosa para obtener la C-HPC purificada.

El análisis elemental de la C-HPC purificada así obtenida mostró que ésta contenía el 4,8 % del elemento cloro y el 33,5 % del grupo hidroxipropilo. El grado de sustitución del grupo propilenoxilo era de 1,3, y el grado de sustitución del grupo catiónico era de 0,3. En la tabla 4 se muestran los resultados.

Ejemplo 24 (Producción de C-HPC)

Etapa de reducción a astillas:

Se siguió el mismo procedimiento que el ejemplo 23 para obtener la pulpa secada en forma de astillas.

Etapa 1:

Se cargaron la pulpa secada en forma de astillas obtenida tal como se mencionó anteriormente (920 g) y 158,9 g de hidróxido de sodio (Tosoh Pearl (nombre comercial), gránulos con el diámetro de gránulo promedio de 0,7 mm, fabricado por Tosoh Corp.; esta cantidad corresponde a 0,7 mol con relación a 1 mol de AGU) en el molino de barras vibratorio de tipo discontinuo FV-10 (nombre comercial, volumen total de 35 litros con 63 barras hechas de SUS 304 que tienen una forma de sección transversal circular con un diámetro de barra de 30 mm, una longitud de barra de 510 mm y una proporción de llenado del 70 %, fabricado por Chuoh Kakohki Co., Ltd.); y entonces se llevó a cabo la pulverización durante 30 minutos con un número de vibraciones de 20 Hz, una amplitud de vibración de 8 mm y una temperatura de 10 a 40 °C para obtener la mezcla de polvo de celulosa (25) (333 kg/m³ como densidad aparente y 48,9 µm como mediana del diámetro del polvo de celulosa).

Etapa 2:

Después de cargarse 390,5 g de la mezcla de polvo de celulosa (25) obtenida en la etapa 1 anterior en la mezcladora Loedige (volumen de 5 litros, fabricada por Matsubo Corp.), se roció con 110,9 g de agua de manera que el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa se hizo del 33 % con relación a la celulosa de materia prima mientras se agitaba la mezcla a la velocidad de agitación de 250 rpm para las paletas de agitación principales y 2500 rpm para las paletas cortadoras. Después de elevarse la temperatura interna de la misma hasta 50 °C, se llevó a cabo el envejecimiento durante 2 horas con agitación para obtener la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (25) (0,78 como índice de conversión en la celulosa alcalina).

Etapas de reacción de conversión en el hidroxipropilo:

- 5 En la mezcladora Loedige anterior que contenía 501,4 g de la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina obtenida tal como se mencionó anteriormente, se cargaron 50 g de isopropanol (esta cantidad es el 15 % con relación a la celulosa de materia prima) como disolvente no acuoso mientras se agitaba la mezcla a 50 rpm para las paletas principales y 400 rpm para las paletas cortadoras; y entonces, después de agitarse durante 10 minutos, se añadieron gradualmente a la misma 250,6 g de óxido de propileno (esta cantidad corresponde a 2,1 mol con relación a 1 mol de AGU en la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina) durante 5 horas. Después de la finalización de la adición gradual, se llevó a cabo el envejecimiento a 50°C durante 2 horas. Después de la finalización de la reacción, se retiró el isopropanol mediante destilación a presión reducida.

Etapas de la reacción de cationización:

- 15 Se cargó la mezcla de reacción (398 g) obtenida tal como se mencionó anteriormente en la mezcladora de alta velocidad FLFS-GS-2J (volumen de 2 litros, fabricada por Fukae-Powtec. Co., Ltd.); y entonces, a esto se le rociaron 124,8 g de disolución acuosa al 65 % de disolución de cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio (fabricada por Yokkaichi Chemical Co., Ltd.) (esta cantidad corresponde a 0,4 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 el hidroxipropilo) mientras se agitaba la mezcla con la tasa de agitación de 528 rpm para las paletas principales y 1800 rpm para las paletas de corte. Después de la reacción a 60 °C durante 3 horas, se obtuvo la C-HPC en bruto.

- 25 Después de eso, se neutralizó esto rociando ácido láctico en la mezcladora de alta velocidad. Para obtener los grados de sustitución del grupo propilenoxi y el grupo catiónico, se purificó la disolución neutralizada usando una membrana de diálisis (punto de corte de peso molecular de 1000); y entonces, se liofilizó esta disolución acuosa para obtener la CHPC purificada.

- 30 El grado de sustitución del grupo propilenoxi de la C-HPC obtenida era de 2,1 y el grado de sustitución del grupo catiónico era de 0,4. En la tabla 4 se muestran los resultados.

Ejemplo 25 (Producción de C-HPC)

- 35 Se siguió el mismo procedimiento que el ejemplo 24, excepto porque no se usó el disolvente no acuoso en la etapa de reacción de conversión en el hidroxipropilo, para obtener la C-HPC purificada.

El grado de sustitución del grupo propilenoxi de la C-HPC obtenida era de 2,1 y el grado de sustitución del grupo catiónico era de 0,4. En la tabla 4 se muestran los resultados.

- 40 Ejemplo 26 (Producción de carboximetilcelulosa)

- 45 Se cambió pulpa de madera en forma de hoja (Biofloc HV+ (1481 como grado de polimerización promedio, el 93 % como el contenido de la α -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 cortando con la granuladora de hojas SGG-220 (fabricada por Horai Co., Ltd.).

- 50 Se secó la pulpa obtenida en forma de astillas (500 g) 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 que tiene 1481 como el grado de polimerización promedio, el 95,4 % como el contenido de la α -celulosa, el 74 % como la cristalinidad y el 4,6 % como el contenido de agua.

Etapas 1:

- 55 Se cargaron la pulpa secada en forma de astillas obtenida tal como se mencionó anteriormente (100 g) y 24,1 g de hidróxido de sodio (Tosoh Pearl (nombre comercial), gránulos con el diámetro de gránulo promedio de 0,7 mm, fabricado por Tosoh Corp.; esta cantidad corresponde a 1,05 mol con relación a 1 mol de AGU) en el molino de barras vibratorio de tipo discontinuo MB-1 (volumen total de 3,5 litros con 13 barras hechas de SUS 304 que tienen una forma de sección transversal circular con ϕ de 30 mm, una longitud de barra de 218 mm y una proporción de llenado del 57 %, fabricado por Chuoh Kakohki Co., Ltd.); y entonces se llevó a cabo la pulverización durante 15 minutos (número de vibraciones de 20 Hz, una amplitud de vibración de 8 mm y una temperatura de 30 a 70 °C) para obtener la mezcla de polvo de celulosa (26) (260 kg/m³ como densidad aparente y 68,0 μ m como mediana del diámetro del polvo de celulosa).

Etapas 2:

- 65

Se transfirió la mezcla de polvo de celulosa (26) obtenida en la etapa 1 a un mortero; y entonces se le rociaron 65,1 g de agua de manera que el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa se hizo del 73 % con relación a la celulosa de materia prima. Se mezcló esta mezcla usando una mano de mortero a 20 °C durante 5 minutos para obtener la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina (26) (0,98 como índice de conversión en la celulosa alcalina y 1235 como grado de polimerización promedio de la celulosa alcalina y celulosa).

Etapas de reacción de conversión en el carboximetilo:

A este mortero se le añadieron 60,1 g de ácido monocloroacético de sodio (esta cantidad corresponde a 1,00 mol con relación a 1 mol de AGU en la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina); y entonces se mezclaron usando una mano de mortero a 20 °C durante 5 minutos. Se cargó la mezcla 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 60 °C; y se agitó durante 3 horas. 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 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 127,6 g de CMC. El grado de sustitución del grupo carboximetilo en la CMC obtenida fue de 0,64. En la tabla 4 se muestran los resultados.

[Tabla 4]

Tabla 4

	Materia prima				Disolvente no acuoso			Agente de eterificación		Éter de celulosa				
	Mezcla de polvo que contiene celulosa n.º	Cantidad de la base contenida (mol)*1	Grado de polimerización promedio	Índice de conversión en celulosa alcalina	Clase*2	Cantidad de carga		Agente de reacción*2 (mol)	Cantidad de carga (mol)*1	Grado de sustitución del grupo propilenoxi	Grado de sustitución del grupo carboximetilo	Grado de sustitución del grupo cationico	Fracción soluble en agua (%)	Rendimiento (%)*4
Ejemplo 23	(24)	1,0	1172	0,88	-	-		PO/HAC	3,0/0,5	1,3	-	0,30	83,5	43/60*5
Ejemplo 24	(25)	0,7	1114	0,78	IPA	50	15	PO/HAC	2,1/0,4	1,5	-	0,27	79	72/68*5
Ejemplo 25	(25)	0,7	1114	0,78	-	-		PO/HAC	2,1/0,4	1,3	-	0,18	67	64/45*5
Ejemplo 26	(26)	1,05	1235	0,98	-	-		Monocloroacetato de Na	1,00	-	0,64	-	86	64

*1 Con relación a 1 mol de AGU en la mezcla de polvo que contiene celulosa alcalina

*2 PO: óxido de propileno, HAC: cloruro de 1-cloro-2-hidroxipropano-3-trimetilamonio e IPA: isopropanol

*3 Con relación a la celulosa de materia prima

*4 Basado en el agente de eterificación añadido

*5 Rendimiento basado en el PO añadido/rendimiento basado en el HAC añadido

A partir de la tabla 4, queda claro que puede obtenerse el éter de celulosa que tiene una excelente solubilidad en agua haciendo reaccionar diversos agentes de eterificación con la celulosa alcalina obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención. Además, queda claro que puede obtenerse el éter de celulosa que tiene una excelente solubilidad en agua adicional usando un disolvente no acuoso durante la reacción.

5

Aplicabilidad industrial

Según el procedimiento de producción de la presente invención, puede producirse de manera eficaz una celulosa alcalina que tiene una supresión de la disminución en el grado de polimerización de la celulosa de materia prima durante la producción de la misma con alta productividad. Además, puede producirse de manera eficaz un éter de celulosa usando la celulosa alcalina obtenida. 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.

15

Explicación de los números de referencia

20

1: Reactor

2: Paletas de agitación

3: Orificio de carga de materia prima

25

4: Orificio de carga de óxido de etileno

5: Orificio de descarga de óxido de etileno

30

6: Orificio de entrada de medio de calentamiento

7: Orificio de salida de medio de calentamiento

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una celulosa alcalina que comprende:
 - etapa 1, en la que una materia prima que contiene celulosa se pulveriza en presencia de 0,6 a 1,5 mol de un compuesto básico con relación a 1 mol de una unidad de anhidroglucosa que constituye una celulosa en dicha materia prima que contiene celulosa y en la condición en la que el contenido de agua de la misma con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa es del 10 % o menos en masa, obteniendo de ese modo una mezcla de polvo de celulosa que tiene la mediana del diámetro de la materia prima que contiene celulosa de 110 μm o menos, y
 - etapa 2, en la que se ajusta el contenido de agua en la mezcla de polvo de celulosa obtenida en la etapa 1 en el intervalo del 30 al 100 % en masa con relación a la celulosa en la materia prima que contiene celulosa usada en la etapa 1 añadiendo agua a la mezcla de polvo de celulosa obtenida en la etapa 1, obteniendo de ese modo una celulosa alcalina en forma de polvo.
2. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según la reivindicación 1, en el que después de la adición de agua en la etapa 2, se lleva a cabo el envejecimiento en un intervalo de temperatura de 35 a 90 °C y en un intervalo de tiempo de 0,1 a 24 horas.
3. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según la reivindicación 1 ó 2, en el que la densidad aparente de la mezcla de polvo de celulosa está en el intervalo de 100 a 750 kg/m^3 .
4. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido de agua en la materia prima que contiene celulosa en la etapa 1 está en el intervalo del 0 al 10 % en masa con relación a la celulosa.
5. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto básico es un hidróxido de metal alcalino.
6. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la máquina de pulverización usada en la etapa 1 es un molino de medio dirigido por recipiente o un molino de agitación de medio.
7. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el grado de polimerización promedio de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa en la etapa 1 es 100 o más, y 10.000 o menos.
8. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la cristalinidad de la celulosa en la materia prima que contiene celulosa en la etapa 1 es del 10 % o más, y del 95 % o menos.
9. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la mediana del diámetro de la materia prima que contiene celulosa después de la pulverización en la etapa 1 es de 10 μm o más.
10. El procedimiento para producir la celulosa alcalina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la cantidad de agua durante la pulverización en la etapa 1 es del 0,01 % o más en masa.
11. Un procedimiento para producir un éter de celulosa, que comprende producir una celulosa alcalina mediante el procedimiento de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y hacer reaccionar la celulosa alcalina con un agente de eterificación.
12. El procedimiento 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.
13. El procedimiento 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 cloroacetato de sodio, sal cloruro de glicidiltrimetilamonio y sal cloruro de 1-cloro-2-hidroxipropano-3-trimetilamonio.
14. El procedimiento 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 procedimiento de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

- 5 15. El procedimiento para producir el éter de celulosa según la reivindicación 12, 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.

FIG. 1

