

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 339**

51 Int. Cl.:

C08B 1/08 (2006.01)

C08B 11/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.02.2015 PCT/DE2015/000038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15113548**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.02.2015 E 15706359 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 3102614**

54 Título: **Obtención de un álcali-celulosa apropiado para reacciones de derivatización**

30 Prioridad:

03.02.2014 DE 102014001253

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

12.04.2018

73 Titular/es:

MÖBIUS, HEINZHORST (100.0%)

Kirchstrasse 11

93342 Saal/Do., DE

72 Inventor/es:

FISCHER, KLAUS

74 Agente/Representante:

AZAGRA SAEZ, María Pilar

ES 2 663 339 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

Obtención de un álcali-celulosa apropiado para reacciones de derivatización5 **Descripción****Objeto de la invención**

10 La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un álcali-celulosa apropiado para reacciones de derivatización partiendo de pulpa de celulosa nativa sin tratar o de celulosa.

15 El álcali-celulosa es un producto intermedio que sirve para la producción de éteres de celulosa como producto final de la industria química o de ésteres de celulosa, como p. ej. xantogenato de celulosa, para la fabricación de productos de celulosa regenerada. Son productos de celulosa regenerada por ejemplo, las fibras y filamentos derivados del proceso viscosa o también películas o láminas como el celofán.

20 Para la idoneidad del álcali-celulosa como producto intermedio para las reacciones de derivatización es imprescindible mejorar la accesibilidad de las moléculas de celulosa para los agentes químicos durante el proceso de alcalinización. La estructura cristalina de la denominada celulosa I presente en las fibras nativas de celulosa debe transformarse durante el proceso de producción en la red cristalina ensanchada de la denominada celulosa II o en celulosa amorfa como paso previo a la celulosa II.

Estado de la técnica

25 El proceso viscosa es conocido desde hace muchos años y representa un ejemplo típico de reacción de derivatización a escala industrial. Este proceso se describe de modo detallado en la obra de K. Götze, *Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren* (Fibras químicas obtenidas por el proceso viscosa), ed. Springer-Verlag, 3ª edición (1967) y de modo más general en la Enciclopedia Ullmann de Química Industrial, VCH Publishing, 5ª edición, Tomo A5 (1986), Capítulo "Celulosa".

30 Los pasos convencionales del proceso viscosa se pueden resumir del modo siguiente:

35 La celulosa química u otra materia prima adecuada que contenga celulosa es alcalinizada en el proceso de maceración. Al separar el líquido excedente mediante prensado, se obtiene el álcali-celulosa que se ha formado. El álcali-celulosa aislado es generalmente pre-madurado, es decir, es sometido al efecto del aire durante varias horas para alcanzar una degradación por oxidación. Como resultado de ello, las moléculas de celulosa poseen un grado de polimerización pequeño. A continuación, el álcali-celulosa se hace reaccionar con sulfuro de carbono. Durante esta xantogenación, se obtiene de la celulosa un xantogenato de celulosa. El xantogenato de celulosa obtenido es disuelto a continuación en un líquido acuoso (sosa cáustica rebajada o agua). Esta solución es la denominada viscosa. La viscosa se deja madurar dejándola durante varias horas a temperatura ambiente. Durante ese tiempo tiene lugar, junto con otros cambios químicos, la redistribución de los grupos de xantogenato a lo largo de las cadenas de celulosa. Durante el proceso de maduración se llevan a cabo también otros procesos, como filtrado y desgasificación.

45 Para fabricar productos alargados, como por ejemplo, fibras y películas, se extruye la viscosa una vez madurada a través, por lo general, de una tobera perforada en un baño acuoso de ácido sulfúrico. La viscosa coagula en este baño de hilatura. Junto con la coagulación, también se regenera la celulosa del xantogenato de celulosa. Este proceso de conformación se denomina por lo general, para la fabricación de hilos, proceso de hilado y para la fabricación de películas, proceso de moldeo o laminado. El producto alargado de celulosa regenerada se lava a continuación para eliminar impurezas y después se seca.

55 En el proceso viscosa es habitual expresar el contenido en sulfuro de carbono de la viscosa como la cantidad de sulfuro de carbono empleado en la xantogenación, en relación a la proporción en peso de celulosa en el álcali-celulosa (% CS₂; sobre CiA). También se hace referencia a veces con menor justificación al contenido de CS₂ en relación a la celulosa en la viscosa (% CS₂; sobre CiV) Se puede realizar una determinación gravimétrica del porcentaje de celulosa en el álcali-celulosa (%CiA) mediante acidificación, lavado con agua y secado. Se puede realizar una determinación gravimétrica del porcentaje de celulosa en la viscosa (%CiV) mediante regeneración en ácido sulfúrico, lavado con agua y secado. La alcalinidad del álcali-celulosa y de la viscosa (% SiA o % SiV) puede determinarse volumétricamente mediante valoración inversa, en la que se acidifica el analito con una cantidad conocida de ácido sulfúrico y a continuación se determina el resto de ácido sulfúrico mediante valoración contra hidróxido de sodio. Las alcalinidades determinadas de esta manera se expresan por norma general como el porcentaje correspondiente en peso de hidróxido de sodio. Generalmente, la proporción en peso entre álcali y celulosa se designa también como proporción de álcali.

60

Se denomina normalmente álcali-celulosa en el lenguaje común al producto de sedimentación o aducto de hidróxido de sodio y celulosa, el cual se obtiene mediante un proceso denominado de alcalinización o mercerizado, en el que la celulosa se trata con una solución acuosa de hidróxido de sodio.

5 La denominada celulosa química, que se extrae de la madera de los árboles o el denominado línter, que consiste en cortas fibras de algodón que se obtienen como desecho derivado de la producción del algodón y que no son válidas para el hilado, sirven como productos de partida a escala industrial.

10 El proceso de alcalinización y mercerizado tiene lugar en los procesos utilizados actualmente mezclando celulosa finamente dispersa en solución acuosa de sosa cáustica: la denominada alcalinización por maceración.

Las condiciones de reacción típicas para ello son:

- Concentración de NaOH: 17-22% del peso
- Temperatura: 40-55°C, en el caso de línter hasta 70°C
- 15 • Tiempo de permanencia: 15-60 minutos
- Densidad del líquido de maceración 3-5,5% del peso de celulosa

20 Una vez completada la alcalinización por maceración, se elimina el exceso de solución de hidróxido de sodio del álcali-celulosa presionando con las denominadas prensas de alcalinización, con sus tambores de tamiz que giran uno contra el otro. Con las condiciones de reacción mencionadas, el álcali-celulosa tiene, por lo general, la siguiente composición:

- Contenido de celulosa (CiA): $\geq 33-35\%$ del peso
- Contenido de NaOH (SiA): $\geq 16\%$ del peso
- 25 • Contenido de agua: 50-52% del peso

La desventaja de este conocido método es la alta demanda de sosa cáustica, que, además de un alto coste, también tiene un importante impacto medioambiental.

30 Tanto la reacción de la celulosa con la sosa cáustica acuosa a álcali-celulosa, como la propia reacción de derivatización, son reacciones químicas heterogéneas típicas con reactivos tales como cloruro de metilo, cloruro de etilo, ácido monocloroacético y sulfuro de carbono.

35 Para alcanzar un grado de sustitución uniforme, es de particular importancia que las moléculas de celulosa que se encuentran en la zona cristalina altamente ordenada de las fibras de celulosa sean fácilmente accesibles tanto a la solución de hidróxido de sodio durante la formación del álcali-celulosa como a los agentes químicos de la derivatización.

Se pueden utilizar los siguientes métodos ya conocidos para mejorar la accesibilidad a las moléculas de celulosa:

- buena distribución de cada una de las fibras de celulosa en el macerado durante la alcalinización
- utilizar un aditivo de los disponibles comercialmente, para que actúe en los límites celulosa/sosa cáustica o, en su caso, álcali-celulosa/agente químico de derivatización y mejore la accesibilidad
- activación, es decir, apertura de la estructura de las fibras de celulosa antes de la alcalinización mediante irradiación con electrones, o también mediante tratamiento con vapor (la denominada explosión de vapor) o amoniaco
- 45 • crear la mayor superficie posible de álcali-celulosa mediante triturado antes de la derivatización
- sin embargo, un requisito previo para el curso de una reacción de derivatización uniforme sigue siendo el ensanchamiento de la red cristalina de las fibras de celulosa presentes en la pulpa de celulosa o, en su caso en el línter. Esta denominada celulosa nativa está formada en las zonas cristalinas por la conocida como celulosa I, la cual se convierte tras el ensanchamiento de la red cristalina en celulosa II, que se obtiene después de la regeneración del álcali-celulosa.

50 Entre las condiciones en la práctica de la alcalinización, se requieren concentraciones de NaOH de un 17-22% en peso en la solución de alcalinización para lograr la conversión completa de la red cristalina en las condiciones de reacción ya mencionadas.

55 Se puede comprobar la conversión mediante espectroscopia Raman o difracción de rayos X. Esto fue mostrado por Schenzel K., Fischer S. en la publicación "Cellulose 2001 ", Pág. 49. Schenzel y Fischer trataron una celulosa, llamada celulosa química o pulpa de disolución, con un grado de polarización promedio de 1.270, con distintas concentraciones de hidróxido de sodio (0-16% en peso) y determinaron que solo tiene lugar una conversión digna de mención de celulosa I en celulosa II a partir de una concentración del 14% en peso, que, como ya se ha mencionado, puede detectarse mediante difracción de rayos X después de la regeneración del álcali-celulosa. Sin embargo, en la práctica, entre las condiciones de reacción usuales ya mencionadas, se usan concentraciones de NaOH en la alcalinización del 17-22% en peso.

Es posible reducir esta concentración a $\leq 16\%$ en peso en condiciones prácticas solo después de la activación apropiada, es decir, apertura de la estructura de las fibras de celulosa.

5 Para ello, partiendo de la patente DE 2 941 624 C2 se conoce un método para la producción de viscosa a partir de pulpa de celulosa, con el que se consigue una pre-activación mediante irradiación de la pulpa de celulosa. En ella se explica que es posible reducir el contenido de NaOH de la solución de alcalinización mediante la irradiación de la pulpa de celulosa con rayos de alta energía, preferentemente haces de electrones de alta energía.

10 La dosis de radiación aplicada se elige en un rango de 1-30 KGy de modo que se obtenga el grado de polimerización promedio deseado después de la alcalinización. La alcalinización se lleva a cabo con una solución de NaOH de menos del 19% en peso, preferentemente del 16% en peso.

15 Las ventajas de este método consisten en que, mediante la irradiación de la pulpa de celulosa, tiene lugar una pre-activación en la que se da a la vez la distensión de la estructura y una incipiente despolimerización. Como resultado, se asegura la alcalinización a concentraciones de solución más bajas, y se elimina la pre-maduración utilizada previamente.

20 La mejorada capacidad de reacción de la celulosa tratada de esta forma también se ve reflejada en una disminución en la utilización de sulfuro de carbono durante la xantogenación, como una etapa intermedia en la obtención de productos mediante el denominado proceso viscosa, como también se menciona en esta patente.

25 En el documento US 2002/099203 A1 se publica un método para producir un álcali-celulosa que tiene una distribución muy uniforme de álcali en el álcali-celulosa y tiene una alta densidad aparente. Además, la alta densidad aparente del álcali-celulosa hace posible cargar un recipiente de reacción más pequeño con una cantidad mayor de álcali-celulosa en una etapa de reacción de eterificación, produciendo de este modo un éter de celulosa con muy buena solubilidad. Especialmente, la celulosa en polvo obtenida moliendo pulpa de celulosa, se introduce continuamente en una amasadora de doble árbol y se mezcla con una solución alcalina acuosa la cual se vierte simultánea y continuamente, bien a través de la misma boca de alimentación o de otra.

30 Después de mezclarse y compactarse en la amasadora, el producto resultante se descarga continuamente a través de una boca de salida. La velocidad de alimentación de la pulpa en polvo se controla mediante un alimentador dosificador para poder ser alimentado según una cadencia deseada. La velocidad de alimentación de la solución alcalina acuosa se controla mediante una bomba dosificadora para alimentarla continuamente a una velocidad que proporcione una concentración predeterminada de álcali.

35 En el documento DD 222 887 A1 se describe un tratamiento mecánico de la celulosa previamente tratada con molinos convencionales (de martillos, de bolas y de cuchillas) para la producción de productos en polvo.

40 En este caso, la celulosa en fibras es fragmentada con un tratamiento adecuado, lo que da como resultado una molidabilidad mejorada y, por lo tanto, se obtiene polvo de celulosa con un contenido mayor de elementos finos y una densidad aparente aumentada. La fragmentación tiene lugar en este caso por irradiación, con radiación de alta energía de magnitudes entre 10 y 200 KGy sobre fibras de celulosa con distintos grados de humedad, de entre 0,5 y 25%. Además, la celulosa en fibra pre-hidrolizada enzimáticamente también puede ser fragmentada por irradiación. En contraste con la presente invención, la molienda de celulosa no tratada en molino convencional (de martillos, de bolas y de cuchillas) no da como resultado productos en polvo, como se menciona explícitamente en DD 222 887 A1.

45 Los productos en polvo obtenidos se pueden usar preferentemente en el campo de la industria de pasta y papel, la industria de producción de plástico, en particular como materiales de filtración y catalizadores. También se describe la disminución del grado de polimerización promedio (GP) de la celulosa, que depende de la intensidad de la molienda y del tratamiento previo de la celulosa.

50 El documento EP1245 576 A1 describe la molienda de pulpa de sulfito con diversos molinos adecuados para la molienda en húmedo. La molienda tiene lugar en una suspensión acuosa de celulosa $\geq 5\%$ con un contenido de NaOH desde el 0,5 hasta un valor menor del 6,5%. Aunque con este método fue posible alcanzar tamaños de partículas de $\leq 30 \mu\text{m}$, la proporción cristalina, que es de aproximadamente 0,55 a 0,65 para pulpas de sulfito sin tratar, se redujo solo a $\leq 0,5$, según lo determinado por el análisis RMN.

55 El objetivo de EP1245 576 A1 es la disolución de la celulosa después de aumentar la concentración de NaOH hasta un 6,5 - 11%.

En el documento DE 600 21 963 T2 se describe un proceso para la preparación de éteres de celulosa.

Tanto el línter de algodón, como la madera triturada se transforman en celulosa en polvo de un tamaño medio de partícula de 20 a 300 µm por medio de un molino vertical de rodillos. No se han realizado mediciones de cristalinidad, de modo que la destrucción de la estructura cristalina no es el objetivo de este pre-tratamiento.

- 5 Otras celulosas en polvo que sirven como aditivos en las industrias alimentaria y farmacéutica son las denominadas celulosas microcristalinas, así como las denominadas celulosas en polvo. Las celulosas en polvo se obtienen moliendo pulpa de celulosa de celulosas naturales y las celulosas microcristalinas (MCC) se obtienen mediante la hidrólisis ácida de celulosas.
- 10 En las disertaciones <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/dissonline/05/06H028/t5.pdf> y <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/dissonline/03/03H149/t8.pdf>, la Universidad de Halle retrató estos productos:
- | | | |
|----|--|---------------------------------|
| | Celulosa en polvo | Celulosa Micro Cristalina (MCC) |
| | Grado de polimerización promedio (GP): | 120-300 600-1 250 |
| | Tamaño medio de grano (d50): | 40-200 µm 20-185 µm |
| 15 | Índice de Cristalinidad (IC): | 0,3 0,7/0,71 |

20 Según lo esperado, el índice de cristalinidad (IC) para MCC aumenta en comparación con la celulosa de partida (alrededor de 0,6) a 0,7/0,71 [Disertación de Elisabeth J. Storz, Uni Bonn, 2003: Untersuchung funktioneller Parameter pharmazeutischer Hilfsstoffe mittels Nahinfrarot Spektroskopie(NIRS) (Investigación de los parámetros funcionales de los excipientes farmacéuticos por medio de espectroscopia de infrarrojo cercano)] mientras que mediante molienda se produce una reducción a la mitad sin destrucción completa de la estructura cristalina.

25 Por lo tanto, el objetivo de la invención se basa en evitar las desventajas de la técnica anterior y reducir la concentración de NaOH de la solución de alcalinización por debajo del habitual de 17-22% en peso para celulosa I nativa no tratada, es decir, en definitiva, para cada fibra que compone la celulosa. De ello debe obtenerse un álcali-celulosa con el menor contenido posible de álcali libre.

30 Este objetivo se consigue mediante un proceso para producir álcali-celulosa partiendo de celulosa o pulpa de celulosa que cumpla las características de las reivindicaciones 1 y 2. Las formas de ejecución favorables y modificaciones de la invención se describen en las reivindicaciones subordinadas.

De acuerdo con la invención, debe reducirse por pre-activación mecánica de la celulosa nativa no tratada, la concentración de la solución de alcalinización, en particular, a un intervalo de 2-10% en peso de NaOH.

35 Para conseguir este propósito, de acuerdo con la invención, se proporciona un método para la producción de álcali-celulosa partiendo de pulpa de celulosa o celulosa, que comprende los siguientes pasos:

- Activación de la celulosa I presentada en condiciones de aire seco mediante triturado hasta un tamaño promedio de grano (d50) <100 µm con un dispositivo de molienda diseñado de tal modo que se pueda destruir la estructura cristalina de la celulosa I, con lo que se obtiene celulosa II o celulosa amorfa como etapa previa a la obtención de celulosa II, y
- Alcalinización de la celulosa o de la celulosa amorfa como etapa previa a la obtención de celulosa II con una solución de sosa cáustica de concentración <12% en peso, preferentemente 6% en peso.

45 Además, de acuerdo con la invención, se proporciona un método para la producción de álcali-celulosa partiendo de pulpa de celulosa o celulosa de maceración, que presenta celulosa y sosa cáustica y que comprende los siguientes pasos:

- Preparar una solución de maceración que contenga celulosa I y la solución de sosa cáustica con una concentración <12% en peso, preferentemente 6% en peso.
- Activación de la maceración mediante triturado hasta un tamaño promedio de grano (d50) <100 µm con un dispositivo de molienda diseñado de tal modo que se pueda destruir la estructura cristalina de la celulosa I, con lo que se obtiene celulosa II o celulosa amorfa como etapa previa a la obtención de celulosa II, y
- filtrado o centrifugado del álcali-celulosa.

55 Debido a una menor concentración de sosa cáustica, estas condiciones del proceso, de acuerdo con la invención, hacen posible ahorrar una gran cantidad de la solución de sosa cáustica requerida y se obtiene un contenido de álcali libre significativamente menor después de la alcalinización. Además, estas condiciones de proceso dan como resultado una reactividad mejorada, es decir, una mejor accesibilidad de las moléculas de celulosa en las zonas cristalinas altamente ordenadas.

60 De esta forma, se tiene por un lado menos exceso de hidróxido de sodio libre para reacciones secundarias de la derivatización, y por otro, debido a la mejor accesibilidad y apertura de las zonas cristalinas, se consigue un grado más uniforme de sustitución del derivado de celulosa en todos los pesos moleculares.

En consecuencia, se pueden hilar fibras o conformar películas a partir de esta solución (proceso viscosa).

- 5 En resumen, es por lo tanto posible reducir el grado de sustitución con un menor uso de sulfuro de carbono y también reducir significativamente el contenido de hidróxido de sodio de la solución o de la viscosa. Además, se puede ahorrar el uso del sulfuro de carbono mediante el grado reducido de sustitución y la reducción de las reacciones secundarias del sulfuro de carbono con la solución de sosa cáustica. El ahorro en el coste de materiales del proceso viscosa, especialmente de NaOH y de ácido sulfúrico, es significativo.
- 10 El resultado final supone también una reducción de la contaminación medioambiental debido a las menores emisiones de gases y vertidos de aguas residuales.
- También es posible una combinación de los dos métodos de acuerdo con la invención.
- 15 Además se da la ventaja de que el triturado de la celulosa se realiza en un máximo de 30 minutos, preferentemente 15 minutos como máximo. Debido al alto aporte de energía necesario al triturar la celulosa, solo se requiere una pequeña cantidad de tiempo para triturarla.
- Debido al triturado y al alto aporte de energía asociado, se puede conseguir un tiempo de permanencia de la celulosa en la solución de sosa cáustica de ≤ 1 hora, preferentemente 30 minutos.
- 20 Como ventaja añadida, un dispositivo de molienda para triturar celulosa provoca vibraciones oscilantes. Estas vibraciones oscilantes pueden generarse en un rango de frecuencia de entre 500 y 2.000 Hz. Este tipo de vibraciones pueden describirse por medio de la denominada amplitud de vibración.
- 25 Es preferible generar las vibraciones en una banda de frecuencia de entre 700 y 1.400 Hz, mejor si es entre 950 y 1.050 Hz. Pueden generarse vibraciones circulares. También pueden presentarse formas de vibración, p. ej., basadas en un óvalo o en una elipse, etc. Las amplitudes de vibración más comunes se encuentran en un rango de 5 a 20 mm, sobre todo en el rango entre 8 y 16 mm, y más particularmente entre 10 y 14 mm.
- 30 Se da la ventaja de que el aporte de energía se produce por fuerzas elevadas de impacto y fricción. Por ello se obtiene aporte de energía en un tiempo mínimo. Y a su vez, la celulosa es triturada en un tiempo también mínimo. El triturado se debe principalmente a estas fuerzas de impacto y fricción. Además, con esto se obtiene un grado de polimerización promedio óptimo. Para destruir la estructura cristalina de la celulosa nativa, la llamada celulosa I, además de fuerzas de impacto, son precisas fuerzas de fricción mayores que las que se pueden lograr en un molino de bolas.
- 35 Además, el aporte de energía también es posible mediante fuerzas de presión, cizalla y fricción elevadas.
- Debido al movimiento oscilante del dispositivo de molienda o, en su caso, de los elementos de molienda, y las enormes fuerzas de impacto y fricción o fuerzas de presión, cizalla y fricción resultantes que actúan sobre la celulosa, el aporte de energía puede realizarse en un tiempo muy corto. Al mismo tiempo, se Trituran en un tiempo mínimo las fibras de celulosa y se destruye la estructura cristalina. Además, con esto se obtiene también un grado de polimerización promedio óptimo.
- 40 Las fuerzas de impacto y fricción pueden generarse mediante vibraciones en una banda de frecuencia preferentemente entre 500 y 2.000 Hz. Es preferible generar las vibraciones en una banda de frecuencia de entre 700 y 1.400 Hz, mejor si es entre 950 y 1.050 Hz.
- Todas las fuerzas que actúan sobre la celulosa para su triturado pueden combinarse también de otros modos.
- 50 Como ventaja añadida, el control de la relación entre las fuerzas de impacto y fricción o las de presión, cizalla y fricción puede determinarse principalmente mediante los parámetros
- de los elementos de molienda (cantidad, tamaño, material, dureza, masa, etc.);
 - velocidad de giro, frecuencia; y
 - diámetro de circuito oscilante o, en su caso, amplitud de circuito oscilante. El diámetro del circuito
- 55 oscilante se corresponde normalmente con el doble de la amplitud del circuito oscilante.
- Aquí, los elementos de molienda se pueden seleccionar de acuerdo a cantidad, tamaño, peso y material. A este respecto, el peso específico de los elementos de molienda debería encontrarse entre 2,6 g/cm³ y 8 g/cm³, siendo preferible que esté entre 2,8 g/cm³ y 7,7 g/cm³. La dureza Rockwell (HRC) debe estar comprendida entre 44 HRC y 72 HRC, siendo preferible que su valor se encuentre entre 50 HRC y 70 HRC. La velocidad también determina el número de vibraciones. También es concebible una disociación de la velocidad de giro del número de vibraciones.
- 60

Las enormes fuerzas de impacto y fricción resultan ventajosamente de una carga lineal entre elementos de molienda que actúan sobre la celulosa.

Las enormes fuerzas de presión y cizalla pueden también ser el resultado de una carga lineal entre los elementos de molienda que actúan sobre la celulosa.

5

Las enormes fuerzas de impacto y fricción pueden también ser el resultado de una carga puntual entre elementos de molienda que actúan sobre la celulosa.

10

Además, las enormes fuerzas de presión y cizalla pueden también ser el resultado de una carga puntual entre los elementos de molienda que actúan sobre la celulosa.

Finalmente, las fuerzas que actúan sobre la celulosa también pueden darse en otras combinaciones.

15

Para triturar en un tiempo mínimo la celulosa y destruir la estructura cristalina de la celulosa nativa, la denominada celulosa I, se requiere un gran aporte de energía en forma de fuerzas de cizalla, fricción y presión, además de las fuerzas de impacto habituales. Para este propósito, los molinos vibratorios son altamente adecuados, p. ej. de varillas o discos vibradores. Los molinos de varillas vibratorias alrededor de un eje horizontal deben cumplir las siguientes condiciones:

20

- Vibraciones con $17 \text{ s}^{-1} \pm 1.020$ vibraciones por minuto
- Amplitud de vibración de 6 hasta 10 mm
- Elementos de molienda: Secciones de varilla, llamadas Cylpebs, de 18 mm de ancho y unos 300 mm de longitud.

25

El molino vibratorio de discos seleccionado para el propósito de la empresa Retsch (RS 100), equipado con dispositivo de molienda (recipiente cilíndrico y discos como elementos de molienda) de acero inoxidable o ágata, ejerce especialmente fuerzas de cizalla, fricción y presión. El molino oscila alrededor de un eje vertical con vibraciones de entre 700 y 1.400 por minuto. La amplitud de vibración debe ser mayor de 10 mm.

30

En las condiciones mencionadas anteriormente, se obtiene en ≤ 30 minutos una denominada celulosa amorfa por rayos X que tiene un valor de d_{50} de $<100 \mu\text{m}$

35

Con el fin de reducir el desgaste de los elementos de molienda, resulta muy ventajoso el uso de elementos de acero inoxidable o revestidos de acero inoxidable. También se pueden utilizar elementos de molienda de otros materiales resistentes a la abrasión. Además, el uso de un material cerámico o ágata o un composite también es posible.

40

En definitiva, es concebible utilizar una combinación de diferentes materiales.

Resulta favorable proceder a la alcalinización de la celulosa con una solución de sosa cáustica con una concentración del 2 al 11% en peso, preferentemente del 2 al 8% en peso, y de ahí, mejor del 2 al 5% en peso. Así se puede ahorrar más en el uso de sosa cáustica. El ahorro en el coste de materiales del proceso viscosa, especialmente de NaOH y de ácido sulfúrico, puede aumentar de nuevo.

45

El aporte de energía se lleva a cabo de forma favorable en una solución de maceración con un contenido en pulpa de celulosa de entre el 5% y el 10% en peso. Con ello se puede preparar una mezcla especialmente homogénea que puede procesarse con un mínimo de NaOH y ácido sulfúrico para obtener álcali-celulosa.

50

En caso favorable, la celulosa se tritura hasta un grano de finura final promedio de 1 a $100 \mu\text{m}$, sobre todo de 10 a $90 \mu\text{m}$. De este modo, se puede lograr un grado de polimerización promedio óptimo más rápidamente. Así se puede volver a ahorrar más en el uso de sosa cáustica.

55

Favorablemente, el álcali-celulosa producido después de la regeneración de una estructura cristalina de celulosa II o de celulosa amorfa como etapa previa a la celulosa II, presenta un contenido de álcali $<11\%$ NaOH o SiA% con un contenido de celulosa de 32-34 CiA%, que resulta de la alcalinización con solución de sosa cáustica con una concentración $<12\%$ en peso.

El álcali-celulosa se usa de forma ventajosa para producir xantogenato de celulosa.

Breve descripción del gráfico

60

La invención es explicada por medio de un modelo de ejemplo junto con un gráfico adjunto. En él se muestra:

Figura 1 Correlación del tiempo de triturado de un molino de bolas en relación al aporte de energía y al grado de polimerización promedio (GP).

Realización de los ensayos

5 En la publicación de S. Fischer et al.: "Applications of FT Raman Spectroscopy and Microspectroscopy Characterizing Cellulose and Cellulosic Biomaterials", Makromolekulares Symposium 2005, Tomo 223, Página 41-56, S. Fischer et al. presentaron una celulosa amorfa que, mediante molienda intensiva, la cual precisó de varias horas, sirvió para la calibración de un método de medición para determinar el grado de cristalinidad de celulosas de diversa procedencia con la ayuda de espectroscopia FT-Raman.

10 Nuestros propios ensayos con celulosa química pre-triturada y secada al aire (sulfito de eucalipto, GP 666) en un molino Bond con elementos de molienda de acero así como con un molino de tambor de porcelana mostraron un aumento en la amorfización de la celulosa con un mayor tiempo de trituración. Sin embargo, por ejemplo, con el molino de tambor de porcelana, la celulosa I todavía era detectable por difracción de rayos X después de 10 horas de molienda. La disminución del grado de polimerización promedio de la celulosa durante el triturado, mencionado en DD 222 887 A1 , se ha podido confirmar en estos ensayos. Al triturar con el molino Bond de elementos de acero, el GP de la pulpa de partida de 666 descendió hasta 416 dentro de las 3 horas de molienda.

20 Con un molino vibratorio de discos tipo RS 100 de Retsch, se realizaron ensayos de molienda en diferentes condiciones, tanto con un conjunto de molienda de acero inoxidable como con uno de ágata, por un lado para destruir la estructura de celulosa I y por otro, para conseguir la conversión de celulosa I en celulosa II durante la molienda.

Descripción detallada de la invención

25 Tanto el triturado de pulpa de eucalipto secada al aire, como la de una mezcla macerada con un 6% en peso de esta pulpa en agua, condujeron a la destrucción de las fibras de celulosa en un tiempo de molienda de 1 hora con un inserto de ágata y elementos vibradores de ágata a 700 vibraciones por minuto, sin cambios, sin embargo, en la estructura cristalina de la celulosa I la cual debía detectarse mediante difracción de rayos X.

30 Solo se consiguió la destrucción mayoritaria de la estructura de la celulosa con formación simultánea de celulosa II o de celulosa amorfa como etapa previa a la formación de celulosa II, que después de la regeneración del álcali-celulosa producido por este medio pudo ser detectada, con una mezcla macerada de pulpa al 6% en solución de sosa cáustica al 3-11% y cumpliendo las siguientes condiciones de ensayo.

35 Una repetición del ya mencionado triturado de pulpa de eucalipto secada al aire, así como la de una mezcla macerada con un 6% en peso de esta pulpa en agua, condujeron a la destrucción de las fibras de celulosa en un tiempo de molienda de 30 minutos con un inserto de acero inoxidable y elementos vibradores de acero inoxidable a 700 vibraciones por minuto, consiguiendo también la destrucción de la estructura cristalina de las fibras de celulosa, de modo que ya no era reconocible la presencia de celulosa I mediante difracción de rayos X.

40 En la siguiente tabla se resumen 6 ejemplos de ensayo:

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Elementos de molienda:	Acero inoxidable	Ágata	Acero inoxidable	Acero inoxidable	Acero inoxidable	Acero inoxidable
Mezcla macerada de pulpa en %	6	6	6	6	6	100(+)
Concentración de NaOH en %	8	8	6	6	4	0
Duración de la molienda en min.	20	60	10	30	30	30
Vibraciones por min.	700	700	1,400	700	700	700
(+) celulosa secada al aire						

45 La muestra del Ejemplo 6 fue tratada después del triturado con solución de sosa cáustica al 4% y se convirtió en álcali-celulosa.

La medición de la estructura cristalina se llevó a cabo mediante difracción de rayos X o espectroscopia FT-Raman después de la regeneración de las muestras.

Mediante la molienda de una celulosa (pulpa) secada al aire seguida de alcalinización para producir álcali-celulosa, así como el correspondiente tratamiento de mezcla macerada de celulosa conteniendo un 4 a 8% en peso de NaOH, fue posible obtener un álcali-celulosa en el cual se produjo la conversión de celulosa I en celulosa II o en celulosa amorfa, como etapa previa a la celulosa II con concentraciones de NaOH que se encontraban muy por debajo de la concentración previamente determinada del 14% en peso para la transformación deseada de la estructura cristalina.

Para ello, es indispensable un aporte de energía adecuado durante la molienda, el cual se realizó en los ensayos anteriormente mencionados con un molino de cuerpo vibratorio RS 100 de Retsch. Los elementos de molienda de acero inoxidable empleados tenían un peso específico de 7.7 g / cm³ y una dureza Rockwell de 44 HRC. Los elementos de molienda de ágata empleados tenían un peso específico de 2.8 g / cm³ y una dureza Rockwell de 72 HRC. A este respecto, el producto libre de unidades de peso específico (g/cm³) y dureza Rockwell (HRC) debe ser mayor o igual a 200, preferentemente mayor o igual a 300. Además, el aporte de energía debe realizarse principalmente como fuerzas de impacto y fricción, lo que da como resultado una alta fuerza de fricción y la celulosa I queda finamente "triturada" y molida. Se alcanzó una finura final de grano (d₅₀) < 100 µm.

Fue fundamental para este proceso la generación de fuerzas elevadas de impacto y fricción. A este respecto, es mejor el resultado con acero inoxidable que con ágata. El molino vibratorio de discos es una versión especial de molino vibratorio, que hasta ahora solo se había utilizado a escala más pequeña de laboratorio o escuela politécnica.

La relación de las fuerzas de impacto con las fuerzas de fricción se controla principalmente mediante los siguientes parámetros:

- Selección de los elementos de molienda
- Número de vueltas
- Diámetro de circuito oscilante

Debido al bajo contenido de NaOH durante la alcalinización, el álcali-celulosa así producido contiene la menor proporción posible de álcali libre, el cual debe tenerse en cuenta para las reacciones secundarias que interfieren durante la derivatización.

La accesibilidad mejorada de las moléculas de celulosa para los agentes de la derivatización contribuye además a una homogeneidad del grado de sustitución de los derivados de celulosa.

Se puede realizar, en condiciones prácticas y de diferentes maneras, un procesamiento adicional del álcali-celulosa presente en el macerado:

- Como no se pueden utilizar prensas de alcalinizado, habituales comercialmente y en la práctica, debido a la finura de los granos de celulosa, se recomienda una separación del exceso de solución de alcalinización con centrifugadora adecuada antes de que el álcali-celulosa pase a las siguientes etapas del proceso.
- A concentraciones de NaOH \leq 4% en peso, sería factible una derivatización, por ejemplo con sulfuro de carbono en el proceso viscosa, in situ sin aislamiento del álcali-celulosa, debido a la mejor accesibilidad de las moléculas de celulosa y una relación favorable de celulosa frente a NaOH para la derivatización. De todos modos, el GP (grado de polimerización promedio) de la celulosa que se necesita para la derivatización debe ajustarse entonces mediante molienda y disminución de GP durante la alcalinización.

La Figura 1 muestra la correlación del tiempo de triturado de un molino de bolas en dependencia del aporte de energía y el grado de polimerización promedio (GP). Aquí se muestra la dependencia lineal del aporte de energía y el grado promedio de polimerización. Por el contrario, la dependencia del aporte de energía en caso de tratamiento con radiación (dosis) de celulosa o pulpa sigue una función exponencial.

Reivindicaciones

- 5
1. Procedimiento para la obtención de un álcali-celulosa adecuado para reacciones de derivatización a partir de celulosa I no tratada, caracterizado por los siguientes pasos:
- 10 a) Activación de la celulosa I presentada en condiciones de aire seco mediante triturado hasta un tamaño promedio de grano (d50) <100 µm con un dispositivo de molienda diseñado de tal modo que se pueda destruir la estructura cristalina de la celulosa I, con lo que se obtiene celulosa II o celulosa amorfa como etapa previa a la obtención de celulosa II, y
- b) Alcalinización de la celulosa II o de la celulosa amorfa como etapa previa a la obtención de celulosa II con una solución de sosa cáustica de concentración <12% en peso, preferentemente 6% en peso.
- 15 2. Procedimiento para la obtención de un álcali-celulosa adecuado para reacciones de derivatización a partir de celulosa I no tratada, caracterizado por los siguientes pasos:
- a) Preparar una solución de maceración que contenga celulosa I y solución de sosa cáustica con una concentración <12% en peso, preferentemente 6% en peso.
- 20 b) Activación de la maceración mediante triturado hasta un tamaño promedio de grano (d50) <100 µm con un dispositivo de molienda diseñado de tal modo que se pueda destruir la estructura cristalina de la celulosa I, con lo que se obtiene celulosa II o celulosa amorfa como etapa previa a la obtención de celulosa II, y
- c) filtrado o centrifugado del álcali-celulosa.
- 25 3. Proceso para la obtención de álcali-celulosa de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el triturado de la celulosa tiene lugar en un máximo de 30 minutos, preferentemente un máximo de 15 minutos.
4. Proceso para la obtención de álcali-celulosa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tiempo de permanencia de la celulosa en la solución de sosa cáustica es de máximo 1 hora, preferentemente un máximo de 30 minutos.
- 30 5. Proceso para la obtención de álcali-celulosa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque un dispositivo de molienda ejerce fuerzas de impacto y de fricción para triturar la celulosa.
6. Proceso para la obtención de álcali-celulosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque un dispositivo de molienda ejerce fuerzas de presión, cizalla y fricción para triturar la celulosa.
- 35 7. Proceso para la obtención de álcali-celulosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, caracterizado porque el dispositivo de molienda realiza movimientos vibratorios oscilantes, sobre todo vibraciones circulares, para triturar la celulosa.
- 40 8. Proceso para la obtención de álcali-celulosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque el control de la relación entre fuerzas de impacto y fuerzas de fricción o fuerzas de presión, de cizalla y de fricción presenta los parámetros:
- 45 • Selección de los elementos de molienda;
- Velocidad de giro o frecuencia; y
- Diámetro de circuito oscilante o amplitud de circuito oscilante
9. Proceso para la obtención de álcali-celulosa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se produce un aporte de energía a la celulosa mediante un dispositivo de molienda para triturar la celulosa a través de fuerzas de impacto y fricción o fuerzas de presión, cizalla y fricción con una frecuencia de 500 Hz a 2.000 Hz y una amplitud de vibración de 5 mm a 20 mm.
- 50 10. Proceso para la obtención de álcali-celulosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 9, caracterizado porque el dispositivo de molienda consiste en un molino vibratorio, un molino vibratorio de discos o un molino vibratorio de varillas.
- 55 11. Proceso para la obtención de álcali-celulosa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el triturado se realiza con un elemento de molienda resistente al desgaste y un revestimiento resistente al desgaste, preferentemente de acero inoxidable.
- 60 12. Proceso para la obtención de álcali-celulosa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución de sosa cáustica tiene una concentración de un 2 hasta un 11% del peso, siendo preferible 2 hasta 8% del peso, y especialmente recomendable 2 hasta 5% del peso.

13. Proceso para la obtención de álcali-celulosa de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 12, caracterizado porque la maceración presenta un contenido de pulpa de celulosa >5% del peso y / o <10% del peso.

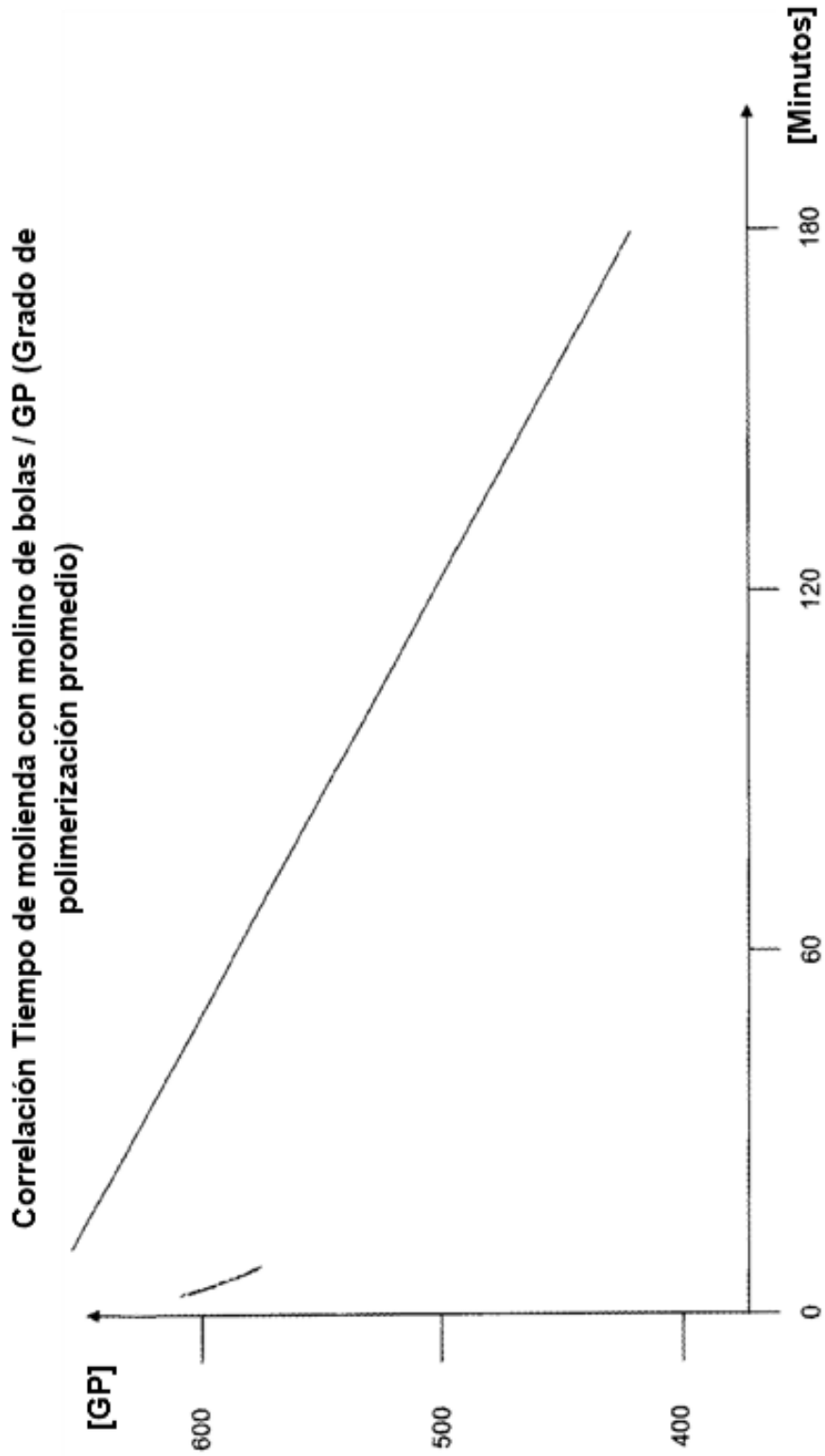


Figura 1