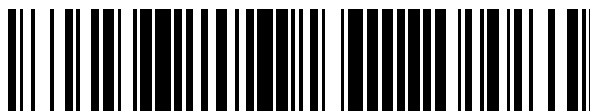


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 717**

51 Int. Cl.:

C08B 1/08 (2006.01)

C08B 11/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2013 PCT/IB2013/052691**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO13150475**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2013 E 13772103 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018 EP 2834275**

54 Título: **Método para la preparación de éteres de celulosa con un proceso con alto contenido de sólidos, producto obtenido y usos del producto**

30 Prioridad:

05.04.2012 US 201261620744 P

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

06.08.2018

73 Titular/es:

**STORA ENSO OYJ (100.0%)
Kanavaranta 1
00101 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**SAXELL, HEIDI;
HEISKANEN, ISTO;
AXRUP, LARS;
LAND HENDSDAL, CECILIA y
JOKELA, VEIKKO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 677 717 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).

DESCRIPCION

Método para la preparación de éteres de celulosa con un proceso con alto contenido de sólidos, producto obtenido y usos del producto

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso que permite la producción de celulosa alcalina en un proceso de base acuosa (libre de disolventes orgánicos) como una eterificación intermedia y posterior del material celulósico para producir derivados de celulosa, especialmente éteres de celulosa. Los éteres de celulosa que pueden prepararse a partir de la celulosa alcalina incluyen, entre otros, carboximetilcelulosa (CMC), carboxietilcelulosa (CEC), metilcelulosa (MC), etilcelulosa (EC), hidroxietilcelulosa (HEC), etil hidroxietil celulosa (EHEC), hidroxipropil celulosa (HPC).

10 El material celulósico eterificado, por ejemplo, carboximetilcelulosa y especialmente la sal sódica correspondiente, de aquí en adelante CMC, puede usarse adicionalmente como materia prima en un proceso para material celulósico microfibrilado o nanofibrilado (MFC o NFC, respectivamente) así como en otras aplicaciones, en donde el uso de CMC es beneficioso para lograr ciertas propiedades del producto, con mayor frecuencia propiedades reológicas.

Antecedentes técnicos de la invención

15 La sal sódica de carboximetilcelulosa, CMC, es el éter de celulosa más ampliamente aplicable y también se ha producido en mayor cantidad entre los derivados de celulosa solubles en agua. La CMC se ha usado tradicionalmente, por ejemplo, como espesante o dispersante en varios campos diferentes tales como aplicaciones de papel, detergentes, cuidado personal, productos farmacéuticos, y aplicaciones de cosméticos y de alimentación, así como en lodos de perforación de petróleo.

20 Las propiedades de los derivados de celulosa se ven afectadas por el grado de sustitución (DS), la distribución de sustituyentes (en el caso de CMC, grupos carboximetilo), el grado de polimerización (DP) de la cadena principal de celulosa y la distribución de peso molecular. Los éteres de celulosa se producen industrialmente en reacciones heterogéneas donde la celulosa hinchada con álcali sólido se trata con reactivos de eterificación en un medio de disolvente orgánico. Se sabe que el tratamiento alcalino, mercerización, es un requisito previo para la reacción de eterificación. Así, además de la eterificación, también las condiciones de mercerización afectan a todas las características mencionadas anteriormente (DS, distribución de sustituyentes y también en cierta medida el DP de la cadena principal de la celulosa) y por lo tanto se puede decir que la etapa de mercerización tiene un papel clave con respecto a la producción y las propiedades de los éteres de celulosa.

25 30 Los métodos de producción industrial de éteres de celulosa, tales como CMC, usan celulosa seca y molida como material de partida y las líneas de producción no están integradas a las fábricas de pasta. Una de las razones principales es que las reacciones de eterificación son reacciones de condensación y la presencia de agua en la reacción generalmente provoca una baja eficiencia de reacción al consumir reactivos para formar subproductos. Esta es la razón por la cual las reacciones de eterificación de la celulosa se preparan generalmente en un medio de disolvente orgánico con bajo contenido de agua [1].

35 Por lo general, se considera que la CMC es soluble en agua cuando el grado de sustitución, DS, es superior a 0,6. Cuando el DS de la CMC es $<0,3$, los caracteres fibrosos de la celulosa se retienen y la CMC producida no es soluble en agua. Como se indicó anteriormente, la solubilidad, sin embargo, no está únicamente determinada por el valor medio del DS, sino que también las otras características del polímero, distribución de sustituyentes y grado de polimerización de la cadena principal de la celulosa, afectan a la solubilidad así como a las propiedades reológicas.

40 Ha habido un interés creciente hacia la CMC no soluble en agua (DS $<0,3$) ya que se ha demostrado que tiene un alto potencial como material de partida para la celulosa microfibrilada y nanofibrilada. La microfibrilación o más aún la nanofibrilación de la celulosa es un proceso costoso en sí mismo. La ventaja del uso de celulosa carboximetilada en la producción de MFC se debe tanto a un consumo de energía significativamente menor en el procesado como a una mejora en las propiedades en términos de resistencia, reología y propiedades de formación de película [2]. La carboximetilación ampliaría así las posibilidades de aplicación de uso final del MFC. A pesar de las ventajas técnicas y de propiedad evidentes, hasta ahora la estructura del costo de la CMC de bajo DS (DS $<0,3$) no ha estado en un nivel razonable para la producción comercial de MFC o NFC a través de esta ruta.

45 50 La CMC se produce comercialmente en un proceso de suspensión en dos etapas que comienza con la etapa de mercerización, donde la pulpa se trata con álcali (NaOH) en un medio de agua/alcohol, seguido por una etapa de eterificación en la que el ácido monocloroacético (MCA) y/o su sal sódica (NaMCA) se agrega a la pasta de pulpa. Las reacciones químicas relacionadas con el proceso de carboximetilación se presentan en las fórmulas 1 a 4. La fórmula (1) muestra la formación de complejo de hidróxido de sodio de oxonio y agua entre un grupo hidroxilo de celulosa y el catión de sodio. En caso de que se use la NaMCA como reactivo, la reacción (2) no ocurre (la NaMCA está presente fácilmente), pero si se usa el MCA como reactivo, tiene lugar la reacción (2). Como el MCA consume parte del NaOH en el medio de reacción, la cantidad de NaOH debe lógicamente ajustarse según el reactivo de eterificación utilizado. La carboximetilación presentada en la fórmula (3) es una sustitución nucleofílica del hidróxido

de sodio y oxonio completado con el haluro de alquilo, MCA. La reacción de eterificación (3) compite con la reacción secundaria (4) en la que se produce la sal de glicolato de sodio. La reacción (3) se puede aplicar generalmente usando haluros de alquilo con diferente tamaño y estructura.

Principales reacciones en la síntesis de la CMC ("Cel" indica celulosa)

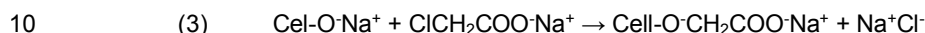
5 Mercerización (formación de alcóxido)



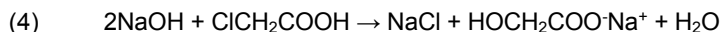
Sal, NaMCA, formación (en caso de uso de MCA)



Eterificación



Reacción secundaria (más importante) en la síntesis de la CMC



15 Además de las reacciones químicas y las etapas presentadas anteriormente, la técnica anterior del proceso de producción de CMC implica también otras etapas varias que comienzan con (i) molienda en seco de la celulosa, (ii) suspensión del polvo de celulosa en medios de reacción de disolventes orgánicos, (iii) mercerización de la celulosa (iv) eterificación con MCA y/o NaMCA, (v) neutralización y, si es necesario, lavado para eliminar los subproductos, y (vi) secado y granulación del producto final.

20 El proceso comienza con la molienda en seco de la pulpa, lo que consume energía y conlleva también un riesgo prominente de explosión de polvo. La siguiente mercerización así como la eterificación se llevan a cabo como procesos en suspensión usando mezclas de disolvente orgánico/agua. Se han estudiado ampliamente diferentes disolventes, siendo los más comunes los alcoholes, como el etanol y el 2-propanol. También otros disolventes y mezclas de disolventes, como el etanol y el benceno, así como el etanol y la acetona, han demostrado ser adecuados para la síntesis de CMC [3]. El sistema de disolvente 2-propanol es quizás el más ampliamente usado y también el que se ha estudiado más extensamente [4]. En el proceso en suspensión, la relación del material celulósico con respecto a los disolventes es tan baja, que la suspensión puede agitarse fácilmente con un mezclador de paletas eficiente y bombearse con bombas industriales típicas, como bombas centrífugas provistas con impulsor abierto hasta de 13 a 15 % p/p de concentración de sólidos. Además, el contenido de disolvente orgánico en la mezcla de disolvente/agua es normalmente alto ya que es beneficioso para el rendimiento de la reacción tener > 80% en peso de disolvente orgánico en el medio. Es evidente la necesidad de recuperar altos volúmenes de disolventes orgánicos en una planta de CMC y los mayores costos de inversión en procesos comerciales de CMC están relacionados con el elevado uso de disolventes orgánicos y la necesidad resultante de manejo y recuperación de estos líquidos inflamables.

35 Después de suspender la celulosa molida seca con el disolvente de reacción, la etapa de mercerización comienza con la introducción de la solución de NaOH-agua a la mezcla. La concentración de NaOH es normalmente de alrededor de 45 a 50% en peso. Es bien sabido y se ha documentado en varios estudios que para lograr un hinchamiento de la fibra homogéneo y una posterior sustitución en la fase de eterificación, el medio de reacción necesita enfriarse en la etapa de mercerización y para obtener el mejor resultado (mercerización homogénea) la temperatura debería estar preferiblemente por debajo de 20°C. El tiempo durante el cual el medio de reacción se mantiene a bajas temperaturas se encuentra normalmente entre 30 y 120 minutos. En la denominada mercerización completa, el NaOH penetra en las fibras de celulosa y, en caso de que la concentración de NaOH en el medio de reacción sea suficientemente alta (la concentración depende del medio solvente, en el caso de agua pura, la concentración mínima de NaOH generalmente aceptada es superior al 8% en peso de la fase acuosa), puede penetrar también en las regiones cristalinas. Los iones Na⁺ son capaces de reemplazar el hidrógeno del hidroxilo de celulosa según la ecuación (1) y se forma celulosa alcalinizada. La formación de celulosa alcalinizada es un requisito para la reacción de eterificación.

50 La siguiente etapa de reacción en la producción de CMC es la eterificación que comienza por la adición del reactivo de eterificación (MCA y/o su sal sódica NaMCA). El (los) reactivo (s) de eterificación se añaden normalmente como soluciones acuosas que pueden estar entre el 70 y el 80% en peso. Después de la adición del reactivo de eterificación, la temperatura se eleva a la temperatura de reacción, que normalmente es de 65 a 75°C y donde se producirá la reacción (3). Esta temperatura se mantiene de 60 a 120 minutos. La reacción secundaria (4) en la que el hidróxido de sodio y el MCA reaccionan entre sí produciendo NaCl y glicolato de sodio afecta a la eficacia de la reacción (tasa de conversión de MCA a CMC).

La etapa de calentamiento y reacción es seguida de la etapa de neutralización, donde el posible sobrante de NaOH o MCA se neutraliza. En el caso de producir CMC libre de sal, de alta calidad o los llamados grados puros, la

siguiente etapa es el lavado. El lavado se lleva a cabo en mezclas de alcohol-agua para evitar la disolución de la CMC en el agua. El lavado puede llevarse a cabo normalmente en un filtro de banda, filtro de tambor o filtro prensa.

Desde el lavado, la CMC húmeda pasa a la fase de secado, donde los disolventes alcohólicos restantes se eliminan con calor o vapor. Antes del secado final normalmente el producto que contiene agua se granula para generar un producto fácil de manejar.

Es evidente que la ruta de producción tradicional de CMC necesita equipos costosos y complicados, así como grandes inversiones y costes de mantenimiento. El problema es por tanto cómo simplificar este proceso para reducir costes y son de gran valor el aumento de la seguridad y el impacto ambiental. El problema se resuelve mediante la presente invención tal como se describirá y reivindicará a continuación.

10 **Conpendio de la invención**

El objetivo de esta invención es proporcionar un método mejorado para la preparación de éteres de celulosa.

Un aspecto de esta invención es un método para la preparación de éteres de celulosa a partir de pulpa húmeda, nunca secada, sustancialmente sin disolventes orgánicos, es decir, con muy pocos disolventes orgánicos, con un alto contenido de sólidos. Según la invención el método comprende un tratamiento alcalino (mercerización) y una etapa de eterificación, en donde la etapa de tratamiento alcalino se lleva a cabo con hidróxido sódico (NaOH) sólido (80-99,5 % p/p) granulado o molido sustancialmente sin uso de disolventes orgánicos, y el material se mezcla o de otro modo se trabaja (por medios mecánicos), bien de forma continua o en (determinados) intervalos de tiempo, durante el tratamiento alcalino.

Otros aspectos de la invención son el uso del material producido como se describe en la presente memoria para la producción de celulosa microfibrilada y celulosa nanofibrilada y el uso del material producido como se describe en la presente memoria en aplicaciones de papel, materiales compuestos, polvos para lavar, lodos de perforación de petróleo, y ciertas aplicaciones de alimentación y de cosméticos.

Otro aspecto más de la invención es un producto obtenido por el método como se describe en la presente memoria.

Descripción general de la invención

25 La presente invención se refiere tanto a la etapa de mercerización como a la etapa de eterificación del proceso de eterificación de la celulosa. Se usan los mismos reactivos y reacciones que en el proceso tradicional de CMC. Las diferencias con el método tradicional son (I) el uso de pulpa nunca secada como materia prima, (II) la adición de reactivos parcial o totalmente en forma sólida, y (III) el uso de solo pequeñas cantidades de agua como medio de reacción.

30 La diferencia clave en comparación con métodos previos de la técnica es la ausencia de disolventes orgánicos como medio de reacción y el uso de un alto contenido de sólidos. Solo los reactivos se pueden añadir como soluciones de disolventes orgánicos, aportando de ese modo cantidades menores de disolventes orgánicos al proceso, pero normalmente la adición de los reactivos se realiza parcialmente o, preferiblemente, completamente en forma sólida. Entonces no hay agua o disolventes libres presentes en la etapa de mercerización o eterificación sino que toda el agua existe en las paredes de fibra de la celulosa o en la luz de las fibras.

35 En el caso de que esté presente un disolvente orgánico, éste se limita preferiblemente a una cantidad menor de alcohol usado como disolvente para el reactivo de eterificación. Preferiblemente no hay ningún disolvente orgánico presente en absoluto en la etapa de tratamiento alcalino.

40 La celulosa nunca secada es más reactiva que la celulosa seca. En relación con la celulosa nunca secada, se hace referencia al artículo Spinu et al., Cellulose, 2011, 18, 247-256 [5]. Generalmente, la celulosa nunca secada tiene la ventaja de ser muy flexible y fácilmente conformable en comparación con la celulosa seca, y en el estado no secado la celulosa, debido a la estructura abierta, absorbe muchos más productos químicos. La penetración de los iones de Na⁺ en la fibra ha mostrado ser mejor para la pulpa nunca secada en comparación con la pulpa secada y rehumedecida, especialmente para la pulpa nunca secada de madera blanda nunca secada [5]. Tal facilidad en la penetración del ión de Na⁺ es una gran ventaja para la mercerización y la posterior eterificación según la presente invención.

La adición de NaOH sólido de acuerdo con la invención hace posible limitar la adición de agua. Además, se ha demostrado que el MFC fabricado de acuerdo con la invención tiene unas propiedades del producto mejoradas.

50 Sorprendentemente hemos descubierto que filtrando y/o comprimiendo mecánicamente y/o mezclando la pulpa nunca secada junto con el NaOH, la celulosa se puede mercerizar y adicionalmente eterificar con un rendimiento razonable de conversión de MCA. Esto se puede lograr usando un contenido sólido suficientemente alto de celulosa y el uso de hidróxido de sodio sólido (NaOH) en la etapa de mercerización y añadiendo opcionalmente también el reactivo de eterificación en forma de polvo sólido (MCA o NaMCA) al medio de reacción.

- Según la invención, un método para la preparación de éteres de celulosa a partir de pulpa húmeda, nunca secada, sin disolventes orgánicos o muy pocos disolventes orgánicos (es decir, menos de 20% p/p, preferiblemente menos de 5% p/p) con alto contenido de sólidos, con un proceso que comprende un tratamiento alcalino (mercerización) y una etapa de eterificación, en donde la etapa de tratamiento alcalino se lleva a cabo con hidróxido sódico sólido (80-99,5% p/p) granulado o molido (NaOH), mezclando eficazmente o trabajando el material continuamente o en intervalos de tiempo durante el tratamiento alcalino.
- El contenido de pulpa en la etapa de mercerización es preferiblemente de al menos 20% p/p, pero inferior a 75% p/p, más preferiblemente entre 30 y 50% p/p y lo más preferiblemente entre 35 y 45% p/p.
- Si la pulpa nunca secada se merceriza de acuerdo con la invención, el contenido de sólidos de la pulpa mercerizada es tan alto que es económicamente factible transportar/suministrar la pulpa a clientes externos como pulpa mercerizada. Además, el uso de pulpa nunca secada en la mercerización puede mejorar la calidad de la pulpa mercerizada (por ejemplo, menos ext. de hornificación en la pulpa de partida – ext. de pulpa nunca secada). La invención tiene un gran valor comercial ya que el proceso da lugar a importantes ahorros de costes y mejoras de calidad.
- Como se indicó anteriormente, el rendimiento de la reacción de eterificación está determinado por el contenido de agua. Por lo tanto, es beneficioso tener el mayor contenido de sólidos posible en la etapa de eterificación. El contenido de sólidos debe estar en el rango de 30 a 80% p/p, preferiblemente entre 40 y 60% p/p. Esto puede lograrse teniendo un alto contenido de sólidos ya en la primera etapa de mercerización. Una opción es aumentar el contenido de sólidos y la tasa de conversión de la reacción secando la pulpa alcalinizada después de la mercerización. Esto se puede lograr introduciendo vacío o calor en la celulosa alcalina.
- El reactivo de eterificación usado en el método de la invención es preferiblemente ácido monocloroacético (MCA) o su sal alcalina, más preferiblemente ácido monocloroacético de sodio (NaMCA). El reactivo de eterificación se añade preferiblemente en forma sólida, incluso aunque pueda disolverse en agua o un alcohol o mezclas de los mismos. El agente de eterificación se puede añadir antes o al mismo tiempo con el agente de alcalinización (mercerización).
- La temperatura de reacción en la fase de eterificación es preferiblemente de 60 a 120°C, más preferiblemente de 90 a 100°C.
- La mezcla de reacción se somete preferiblemente a trituración, cizallamiento u otra mezcla mecánica durante la eterificación.
- Sin embargo, podrían usarse disolventes orgánicos, preferiblemente alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol o 2-propanol, en pequeñas cantidades para la adición del reactivo de eterificación como un soluto en el disolvente orgánico, o en mayores cantidades en la etapa de lavado posterior a la reacción, donde las sales que se producen como productos secundarios se lavan del producto deseado. La presente invención simplifica significativamente el proceso de producción y reduce significativamente ambos costes de inversión y de mantenimiento.
- Además del rendimiento de la reacción y el grado de sustitución resultante, también la distribución de los sustituyentes (en el caso de los grupos carboximetilo en el caso de la CMC) juega un papel crucial en las propiedades y el comportamiento del producto. En métodos con alto contenido en sólidos, la distribución homogénea de los sustituyentes es un reto especialmente complicado cuando se compara con el proceso de suspensión competidor. La distribución desigual de los sustituyentes resultante de la lenta difusión del agente de eterificación en la pulpa alcalinizada puede mejorarse introduciendo el agente de eterificación, en el caso de la CMC el MCA y/o el NaMCA, en la pulpa alcalina como una solución de alcohol o alcohol agua. La cantidad de alcohol no debe superar el 20% p/p, o más preferiblemente no superar el 5% p/p de la masa de la mezcla de reacción. El alcohol puede evaporarse total o parcialmente y recuperarse en el proceso de eterificación.
- Preferiblemente el medio de reacción no contiene disolventes orgánicos en la etapa de tratamiento alcalino (mercerización).
- Preferiblemente la etapa de mercerización es seguida por una etapa de concentración para aumentar adicionalmente el contenido de sólidos después de la etapa de mercerización a un contenido de sólidos de 35 a 80% en peso, más preferiblemente de 40 a 70% en peso y lo más preferiblemente entre 50 y 60% en peso, antes o después de la adición del reactivo de eterificación. Las etapas de concentración adecuadas comprenden la evaporación de agua en un reactor o un secador al vacío o un aparato similar.
- El material celulósico en el método es pulpa química nunca secada, que se obtiene de la fabricación de pulpa y se usa para la invención sin secado intermedio.
- El diámetro del gránulo de NaOH preferido es < 5 mm, más preferiblemente < 2 mm y lo más preferiblemente < 1 mm.

Preferiblemente el producto carboximetilado se lava con agua (en el caso de $DS < 0,3$) o con soluciones de agua/alcohol ($DS > 0,3$) para eliminar el cloruro sódico y el glicolato sódico del producto. Lo más preferido es lavar con soluciones acuosas de metanol, etanol o 2-propanol.

5 El proceso según la invención puede integrarse con un proceso de fabricación de pulpa, de modo que el material celulósico nunca secado se obtiene a partir de dicho proceso de fabricación de pulpa sin secado intermedio o trituración en seco de la pulpa. La pulpa de dicho proceso de fabricación de pulpa puede tratarse simplemente por filtración o por una prensa de tornillo para eliminar el exceso de agua y llevar la pulpa a un ventajoso alto contenido de sólidos.

Existen varias aplicaciones diferentes donde la solubilidad total de la CMC no es necesaria o deseable.

10 Una aplicación obvia es la producción de celulosa microfibrilada (MFC) y/o celulosa nanofibrilada (NFC). Se ha demostrado que la carboximetilación puede ser una vía para liberar agregados de microfibras. Por lo tanto, incluso una CMC de baja sustitución mejorará la microfibrilación y, por lo tanto, facilitará la producción de la MFC/NFC, consumirá menos energía y mejorará las propiedades de la MFC/NFC. Por lo tanto, el uso de material producido como se describe aquí, preferiblemente según el método de la invención para la producción de celulosa microfibrilada y celulosa nanofibrilada está dentro del alcance de esta invención.

15 La CMC producida con el método de la invención se puede usar, entre otros, para mejorar las propiedades del papel y el cartón, detergentes, productos de higiene, aditivos en aplicaciones de alimentación o como se indicó anteriormente, como pretratamiento en la producción de celulosa microfibrilada. Por lo tanto, también está dentro del alcance de la invención el uso del material producido como se describe aquí, preferiblemente según el método de la invención en aplicaciones de papel, materiales compuestos, polvos de lavado, lodos de perforación de petróleo, ciertas aplicaciones de alimentación y cosméticos.

Algunas de las ventajas de la invención son:

1. Materias primas;

a) Se puede usar pulpa nunca secada, lo que le permite importantes ahorros en materia prima.

25 b) Esencialmente no hay disolventes orgánicos en el proceso, un proceso a base de agua es más ecológico, simplificado, seguro y barato que el proceso de recuperación de disolventes orgánicos. Esto reduce los costes de producción directamente.

c) En la mayoría de los casos; debido a un menor D.S. (por lo tanto, esencialmente no se disuelve en agua), el producto final se puede lavar con agua en lugar de usar disolventes orgánicos.

30 2. Las condiciones y los parámetros del proceso se pueden cambiar para obtener un resultado óptimo;

a) La etapa del proceso de secado de pulpa con altos costes de inversión y consumo energético se puede reemplazar por una filtración y/o prensa de tornillo extrusora o dispositivos similares, de baja inversión y baja demanda de energía, y la producción puede integrarse a la producción de pulpa.

35 b) Se puede evitar la trituración en seco de la pulpa que consume energía y es peligrosa, lo que resulta en un ahorro de costes y una mejora de la seguridad.

c) Se pueden usar temperaturas más altas en eterificación en reacciones a base de agua en reactores no presurizados y se pueden mejorar los rendimientos de la reacción.

d) En la mayoría de los casos (debido al bajo D.S.) el producto final se puede lavar con agua (no se necesitan disolventes orgánicos).

40 3. Los costes de inversión se pueden reducir drásticamente

a) No hay inversión en equipo de secado de pulpa, el proceso puede integrarse con la fabricación de pulpa.

b) No se necesitan sistemas de triturado de pulpa en seco.

c) No se necesitan sistemas de disolventes orgánicos ni su recuperación.

45 d) El lavado final puede hacerse con los sistemas normales de lavado de pulpa usados en la fabricación de pulpa.

4. Calidad del producto final

a) De esta manera se puede producir MFC/NFC de muy alta calidad con fibras carboximetiladas.

b) Se puede usar una consistencia mucho más alta de pulpa en la homogeneización introduciendo así ahorros directos en el proceso de MFC.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitantes. Se debe entender que las realizaciones dadas en la descripción anterior y los ejemplos son solo para fines ilustrativos y que son posibles varios cambios y modificaciones.

Ejemplos

Se presentan como Ejemplos 1 a 8 ocho experimentos diferentes para producir carboximetilcelulosa a través de celulosa mercerizada. La pulpa para el ejemplo 1 se deshidrató bajo succión usando un embudo Bühner, mientras que todas las otras pulpas se deshidrataron y se llevaron a condiciones de alto contenido de sólidos mediante prensado. Las cantidades químicas usadas se dan en la tabla 1.

Ejemplo 1.

Cien gramos (calculado en seco) de pulpa de pino nunca secada directamente de la fábrica de pulpa se deshidrataron para dar un contenido de sólidos de 19,5% y un contenido de agua de 80,5%. Se añadió polvo como NaOH (29,6 g) a la pulpa y la mezcla se mezcló mecánicamente con la ayuda de Kitchen aid durante 30 minutos. La celulosa alcalinizada se dejó en reposo a 2°C durante la noche. Se continuó la mezcla mecánica y se añadieron 33,4 mL de solución de ácido monocloroacético al 80% en peso en 10 minutos con agitación. La mezcla continuó durante otros 30 minutos, después de lo cual el material se colocó en un reactor sellado en un horno a 105°C durante 120 minutos. El reactor se dejó enfriar. Las fibras de celulosa carboximetilada se suspendieron en 2 L de agua y el pH se ajustó a 7 con HCl al 35% en peso. El material se filtró en un embudo Bühner y se lavó adicionalmente tres veces con 3 L de agua fría. La masa húmeda se usó posteriormente para la preparación de MFC con un microfluidizador (Microfluidics Inc.). Una pequeña parte de la muestra se usó para determinar el DS con un método de titulación descrito por [Almiöf H, Extended mercerization prior to carboxymethyl cellulose preparation, PhD thesis, Karlstad University, 2010, ISBN 978-91-7063-314-0].

El valor de DS se determinó de la siguiente manera:

Una muestra de 0,5 g de CMC, calculada como producto secado en horno, se calentó a 700°C durante 15-20 minutos; la ceniza resultante se enfrió en un desecador de vidrio que contenía gel de sílice como agente de secado. La ceniza se disolvió luego en 6 mL de agua desionizada hirviendo antes de titularse con 0,1 M H₂SO₄ hasta que la solución alcanzó un pH de 4,4. La siguiente ecuación se usó para calcular el valor de DS a partir de la cantidad de ácido titulado (b mL) y de CMC (G g) usados.

$$DS = 0,162 * (0,1 * b / G) / (1 - 0,080 * (0,01 * b / G))$$

Los Ejemplos 2 a 5 se prepararon según el Ejemplo 1, pero con diferentes cantidades de reactivo que se pueden ver en la Tabla 1.

El Ejemplo 6 se preparó de forma similar al Ejemplo 1, pero en lugar de añadir NaOH como sólido, se añadieron gota a gota 59,2 g de solución de NaOH al 50% en peso en la etapa de mercerización durante la mezcla con la amasadora. Después de la adición de la solución de NaOH el experimento continuó de forma similar al Ejemplo 1.

El Ejemplo 7 se preparó de forma similar al Ejemplo 1, pero en lugar de introducir MCA como solución acuosa al 80% en peso, el MCA se introdujo gota a gota en la mezcla en forma de solución de 2-propanol al 50% en peso. Las cantidades químicas están en la Tabla 1. Después de la adición del reactivo de eterificación, la síntesis continuó de forma similar al Ejemplo 1.

El Ejemplo 8 se preparó de forma similar al Ejemplo 1, pero en lugar de la adición de 29,6 g de NaOH en la etapa de mercerización, solo se añadieron 14,8 g de NaOH sólido. También el reactivo de eterificación se introdujo como sólido en forma de NaMCA (43,1 g) lentamente durante la mezcla y no se usó MCA en la reacción. Las cantidades químicas se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de mercerización y carboximetilación usadas. Se usaron cien gramos (calculado como peso en seco) de pulpa de madera blanda nunca secada en cada experimento. Otras cantidades químicas y rendimientos se resumen en la tabla.

Nº	Pulpa m [g]	NaOH [g]	NaOH 50% en peso [g]	MCA 80% en peso [mL]	MCA 50% en peso 2-propanol [g]	NaMCA m [g]	Agua en la mercerización calculada a partir de la pulpa % en peso	DS _{objetivo}
1	100,0	29,6	-	33,4	-	-	80	0,6
2	106,5	29,6	-	33,4	-	-	71	0,6

Nº	Pulpa m [g]	NaOH [g]	NaOH 50% en peso [g]	MCA 80% en peso [mL]	MCA 50% en peso 2-propanol [g]	NaMCA m [g]	Agua en la mercerización calculada a partir de la pulpa % en peso	DS _{objetivo}
3	101,0	29,6	-	33,4	-	-	63	0,6
4	100,4	49,34	-	55,6	-	-	72	1,0
5	100,6	29,6	-	33,4	-	-	63	0,6
6	100,0	-	59,2	33,4	-	-	60	0,6
7	100,2	29,6	-	-	69,94	-	63	0,6
8	100,1	14,8	-	-	-	43,1	61	0,6

Tabla 2. Propiedades de los materiales carboximetilados obtenidos

Nº	DS _{objetivo}	DS _{resultado}	RE [%]	Funcionamiento de la microfibrilación	Microscopía
1	0,6	0,05	8	Malo	Residuos de fibra larga
2	0,6	0,12	20	Malo +	Residuos de fibra larga
3	0,6	0,17	28	Bueno-	Residuos de fibra larga
4	1,0	0,21	21	Bueno +	Residuos de fibra corta
5	0,6	0,18	30	Excelente	Pocos residuos de fibra corta y gruesa
6	0,6	0,2	33	Excelente	Residuos de fibra larga
7	0,6	0,19	32	Excelente-	Residuos de fibra larga
8	0,6	0,18	30	Excelente +	Residuos de fibra larga

5 Antes de la fluidización, las fibras carboximetiladas secas mostraron una humectación extremadamente rápida (humectación inmediata). Esto abre la posibilidad de usar esta propiedad de estas fibras como absorbente, ajuste de viscosidad en áreas donde no se desea la solubilidad total del producto químico.

El análisis por microscopía óptica se llevó a cabo presionando una pequeña muestra (< 5 mg) de material carboximetilado microfibrilado en una rendija de vidrio y observando las muestras en un microscopio óptico (Zeiss) con un aumento de 10x.

10

Referencias

- [1] A. Isogai in Wood and Cellulosic Chemistry, Chapt. 14. Chemical Modification of Cellulose, pages 599-625, edited by David N.-S. Hon and Nobua Shiraishi, Marcel Dekker Inc. 2001, ISBN0-8247-0024-4.
- 5 [2] D. Klemm et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 5438-5466.
- [3] a) Olaru, N., Olaru, L., et al., Carboxymethylcellulose synthesis in organic media containing ethanol and/or acetone; Journal of Applied Polymer Science 1998, vol 67, issue 3, p. 481-486.
- b) Olaru, N. and Olaru L., Influence of Benzene-Containing Reaction Media on Cellulose Reactivity in the Carboxymethylation Process; Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 5057-5062.
- 10 [4] Stigsson, V., Kloow, G., et al., The Influence of the solvent system used during manufacturing of CMC; Cellulose (2006) 13:705-712.
- [5] Spinu, M., Dos Santos, N., Le Moigne, N., Navarad, P., How does the never-dried state influence the swelling and dissolution of cellulose fibres in aqueous solvent?, Cellulose, 2011, 18, 247-256.
- 15 [6] Hong T. L., Borrmeister B., Dautzenberg H., Philipp B. Zur Ermittlung des Sostituionsgrases löslicher Carboxymethylcellulose durch Polyelektrolyttitration. Zellst. Und Pap. 1978. 207-210.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la preparación de éteres de celulosa a partir de pulpa húmeda, nunca secada, con un alto contenido de sólidos con un proceso que comprende un tratamiento alcalino y una etapa de eterificación, llevando a cabo el tratamiento alcalino con hidróxido de sodio (NaOH) sólido (80-99,5% p/p) granulado o molido, sustancialmente sin uso de disolventes orgánicos, y trabajando mecánicamente el material de forma continua o en intervalos de tiempo durante el tratamiento alcalino, en donde el contenido de la pulpa en la etapa de tratamiento alcalino es superior al 20% p/p pero menor al 75% p/p.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en donde el contenido de la pulpa en la etapa de tratamiento alcalino está entre 30 y 50% p/p y lo más preferiblemente entre 35 y 45% p/p.
3. El método de la reivindicación 1 ó 2, en donde se usa ácido monocloroacético (MCA) o su sal alcalina, preferiblemente ácido monocloroacético de sodio (NaMCA), como reactivo de eterificación y en donde el reactivo de eterificación se añade como sólido o disuelto en agua o en un alcohol o en mezclas de los mismos.
- 15 4. El método de la reivindicación 3, en donde el agente de eterificación se añade antes o al mismo tiempo que el hidróxido de sodio sólido.
5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la temperatura de reacción en la etapa de eterificación es de 60 a 120°C, preferiblemente de 90 a 100°C.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla se somete a trituración, cizallamiento u otro mezclado mecánico durante la eterificación.
- 20 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el medio de reacción no contiene disolventes orgánicos en las etapas de tratamiento alcalino y eterificación.
8. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la etapa de tratamiento alcalino es seguida de una etapa de concentración para aumentar adicionalmente el contenido de sólidos después de la etapa de tratamiento alcalino hasta un contenido de sólidos del 35 al 80% en peso, preferiblemente hasta el 40 a 70% en peso y más preferiblemente entre el 50 y el 60% en peso, antes o después de la adición del reactivo de eterificación.
- 25 9. El método de la reivindicación 1, en donde la pulpa nunca secada es pulpa química, fibras recicladas, fibras agrícolas como pajas, bagazo, etc. material que contiene pulpa de celulosa.
10. El método de la reivindicación 1, en donde el diámetro del gránulo de NaOH es < 5 mm, preferiblemente < 2 mm y más preferiblemente <1 mm.
- 30 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el producto carboximetilado se lava con agua (en el caso de DS < 0,3) o disoluciones de agua/alcohol (DS > 0,3), preferiblemente con disoluciones de agua y metanol, etanol o 2-propanol para eliminar el cloruro de sodio y el glicolato de sodio del producto.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que se integra con un proceso de fabricación de pulpa, obteniéndose la pulpa nunca secada de dicho proceso sin secado intermedio o trituración en seco de pulpa.
- 35 13. El método de la reivindicación 12, en donde la pulpa de dicho proceso de molienda de pulpa se trata mediante filtración o mediante una prensa de tornillo.