

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 754**

51 Int. Cl.:

C08B 1/08	(2006.01)	D21H 11/20	(2006.01)
C08B 1/00	(2006.01)		
C08B 1/02	(2006.01)		
C08B 1/06	(2006.01)		
D01F 2/02	(2006.01)		
C08B 3/06	(2006.01)		
C08B 11/02	(2006.01)		
C08B 11/12	(2006.01)		
C08B 16/00	(2006.01)		
D21C 9/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2011 PCT/SE2011/051270**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2012 WO12057684**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2011 E 11836723 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2632957**

54 Título: **Proceso para la derivatización de celulosa**

30 Prioridad:

27.10.2010 US 407047 P

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

07.05.2019

73 Titular/es:

**RE:NEWCELL AB (100.0%)
Birger Jarlsgatan 41A
111 45 Stockholm, SE**

72 Inventor/es:

**HENRIKSSON, GUNNAR y
LINDSTRÖM, MIKAEL**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 711 754 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

Proceso para la derivatización de celulosa

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un proceso para la mejora de la fabricación de derivados de celulosa, incluyendo celulosa regenerada. Un derivado de celulosa se incluye como producto intermedio en el proceso de fabricación.

10 Antecedentes

La celulosa es un constituyente importante en las plantas y comprende unidades de glucosa anhidra. La celulosa no modificada es a menudo difícil de usar en las aplicaciones debido a la solubilidad limitada y la estructura cristalina compleja. A fin de superar este problema, se derivatiza la celulosa y, después, se modifican sus propiedades físicas y se puede usar en muchos materiales, aplicaciones médicas y alimentarias.

15 La derivatización de celulosa es complicada debido a la resistibilidad del material. Cuando se derivatiza la celulosa resulta difícil controlar el grado de sustitución y el rendimiento en el proceso. Los grupos también pueden tener una distribución irregular a lo largo de la cadena de celulosa, lo que puede dar problemas de calidad (Kamide K (2005) "Cellulose and Cellulose Derivatives" Elsevier ISBN 1 0: 0- 444- 82254-2).

Existen varias formas conocidas de disolver la celulosa para diversas aplicaciones, incluyendo la fabricación de fibra celulósica regenerada. A menudo se usan productos químicos caros en tales procesos. (Ohno H y Fukaya Y (2009) Task specific ionic liquids for cellulose technology Chemistry Letters V38).

25 Zhao y col., en Biotechnology and Bioengineering, pág. 1320-1328, Vol. 99, n.º 6, 2008, desvela un tratamiento de haces de fibra de madera con NaOH y NaOH/Urea. Se desvela un tratamiento con NaOH frío. La pasta sometida a tratamiento se neutraliza. Cualquier celulosa que se disuelva en la solución de NaOH aparentemente no se usa adicionalmente. Se desvela que el tratamiento con NaOH frío resulta ventajoso. El rendimiento se mejora con un tratamiento previo.

El documento WO 2008/095098 desvela un proceso para la fabricación de azúcar a partir de biomasa, en el que la biomasa se somete a tratamiento previo con una solución alcalina para mejorar la hidrólisis posterior. La temperatura se aumenta y es de 50-150 °C, preferentemente de 80-140 °C.

35 Jeihanipour y col., en Biorecourse Technology, pág. 1007-1010, Vol. 100, 2009, desvela un tratamiento previo con álcali de pelusa de algodón seguido de una hidrólisis enzimática. Se desvela que las temperaturas bajas mejoran el proceso. El material de celulosa que se usa no se disuelve ni se suspende en la solución alcalina, este permanece en estado sólido. Un problema en esta tecnología es que parte del material de celulosa se disuelve y se desecha, lo que reduce el rendimiento.

El documento EP 0 344 371 A1 desvela un método para la producción de monosacáridos mediante la hidrólisis de materiales lignocelulósicos. No se produce disolución de la celulosa, en la que se recupera la celulosa disuelta. La celulosa se lava, pero la celulosa que se disuelve no se recupera aparentemente.

45 El documento US 4.089.745 desvela un proceso para la conversión enzimática de celulosa de cáscara de maíz en glucosa. De nuevo, no se produce disolución de la celulosa, en la que se recupera la celulosa disuelta. La celulosa se lava, pero la celulosa que se disuelve no se recupera aparentemente.

50 El documento US 2008/01 02502 A1 se refiere a la recuperación de sal inorgánica durante el procesamiento de cargas de alimentación lignocelulósicas. Se menciona que se puede usar el dióxido de carbono para ajustar el pH.

Existe la necesidad de un proceso mejorado para la derivatización de celulosa.

55 Sumario

Un objeto de la presente invención es obviar al menos algunas de las desventajas de la técnica anterior y proporcionar un proceso mejorado para el tratamiento de celulosa antes de la fase de derivatización.

60 En un primer aspecto, se proporciona un proceso para la derivatización de celulosa que comprende las etapas secuenciales: (a) mezclar la celulosa con una viscosidad inferior a 900 ml/g con una solución acuosa para obtener un líquido, en el que las partículas que comprenden celulosa en dicho líquido tienen un diámetro de 200 nm como máximo, en el que la temperatura de la solución acuosa es inferior a 20 °C y en el que el pH de la solución acuosa es superior a 12, (b) someter el líquido a al menos una de las etapas: (i) disminuir el pH del líquido con al menos 1 unidad de pH y (ii) aumentar la temperatura en al menos 20 °C y (c) derivatizar la celulosa.

65

Los aspectos y realizaciones adicionales se definen en las reivindicaciones adjuntas, que se incorporan de manera específica en el presente documento a modo de referencia.

5 Las ventajas incluyen que se proporciona la posibilidad de derivatizar la celulosa más rápido y en mayor proporción después del tratamiento. Adicionalmente, se mejora el rendimiento.

Esto puede conducir a una fabricación más barata y más fácil y a una calidad de producto mejorada, por ejemplo, con respecto a una distribución regular de los sustitutos.

10 Una ventaja es que el rendimiento se aumenta en comparación con los métodos que desechan una solución de tratamiento alcalina.

En el presente método, el material de celulosa se somete a tratamiento con una solución alcalina y la solución alcalina, que comprende de manera inevitable celulosa, no se desecha.

15 Otra ventaja es que es resulta posible que el líquido se bombee, puesto que este es una solución y/o un sistema coloidal con partículas no mayores de 200 nm.

20 Otra ventaja es que el desecho de material de celulosa se reduce o incluso se elimina.

En comparación con los métodos conocidos, el presente proceso es fácil de realizar en una configuración a gran escala.

Descripción detallada

25 Antes de que la invención se desvele y se describa con detalle, se debe entender que la presente invención no se limita a los compuestos, configuraciones, etapas de método, sustratos y materiales particulares desvelados en el presente documento, ya que tales compuestos, configuraciones, etapas de método, sustratos y materiales pueden variar en una determinada medida. También se debe entender que la terminología empleada en el presente documento se usa con el fin de describir únicamente realizaciones particulares y no pretende ser limitante, puesto que el alcance de la presente invención está limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas y equivalentes de las mismas.

30 Debe destacarse que, tal como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una", "el" y "la" incluyen referentes en plural, a menos que el contexto indique claramente otra cosa.

35 Si no se define nada más, cualquier término y la terminología científica usada en el presente documento pretenden tener los significados comúnmente comprendidos por aquellos expertos en la materia a la que pertenece la presente invención.

40 A menos que se indique claramente, todos los porcentajes se calculan en peso.

45 El término "aproximadamente", tal como se usa en relación con un valor numérico a lo largo de la descripción y las reivindicaciones, indica un intervalo de precisión, habitual y aceptable para una persona experta en la materia. Dicho intervalo es del $\pm 10\%$.

50 La expresión "sistema coloidal" se usa en el presente documento para indicar un sistema que comprende dos fases separadas, una fase dispersada y una fase continua. La fase dispersada comprende partículas con un diámetro promedio de entre 5-200 nm. En la presente invención, un sistema coloidal comprende partículas que comprenden celulosa con un diámetro promedio de entre 5-200 nm en una fase acuosa continua, en el que la fase acuosa puede comprender celulosa disuelta y otras sustancias disueltas.

55 El término "diámetro" de una partícula irregular, tal como se usa en el presente documento, es la distancia más larga entre dos puntos sobre su superficie.

El término "fluido" se usa en el presente documento para indicar una sustancia que se deforma (fluye) continuamente con una tensión de cizallamiento aplicada. El fluido comprende todos los líquidos y todos los gases.

60 El término "líquido" se usa en el presente documento para indicar un fluido que puede formar libremente una superficie distinta en los límites de su material a granel. El término líquido abarca tanto soluciones como sistemas coloidales, tales como una suspensión coloidal.

65 El término "solución" se usa en el presente documento para indicar una mezcla homogénea que comprende al menos una sustancia disuelta en un disolvente.

El término "viscosidad" para una mezcla de celulosa acuosa es un término convencional dentro de la industria de la pasta y el papel. El término es muy conocido por las personas expertas en la técnica de la celulosa, incluyendo la fabricación de pasta y de papel. Su valor está relacionado con el grado promedio de polimerización de la celulosa, es decir, la longitud de las cadenas de celulosa individuales. Un valor alto indica que la celulosa tiene cadenas largas y un alto grado de polimerización, mientras que un valor bajo indica que la celulosa tiene un bajo grado de polimerización. El valor de la viscosidad es proporcional al peso molecular promedio de las moléculas de celulosa. El índice de viscosidad limitante ("viscosidad") en la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas se determina de acuerdo con la ISO 5351. "Pulps-Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylenediamine (CED) solution" con número de referencia 5351:2004(E), International Organization for Standardization, Ginebra, Suiza.

Ensayo de Fock: una simulación del método de la viscosa, en la que se forma un xantato de celulosa de derivados de celulosa solubles alcalinos, que, posteriormente, se precipita en celulosa regenerada, mediante un tratamiento de ácido que retira los grupos xantato. El rendimiento del proceso es una medida de la reactividad de la celulosa (Fock vW. (1956) Eine modifizierte Methode zur Bestimmung der Reaktivität von Zellstoffen für die Viskosherstellung. Das Papier, 92-96). Otra forma de medir la reactividad química (es decir, la facilidad para preparar derivados de celulosa) es medir la tasa de hidrólisis ácida o enzimática).

Se proporciona un proceso para la derivatización de celulosa que comprende las etapas secuenciales: (a) mezclar la celulosa con una viscosidad inferior a 900 ml/g con una solución acuosa para obtener un líquido, en el que las partículas que comprenden celulosa en dicho líquido tienen un diámetro de 200 nm como máximo, en el que la temperatura de la solución acuosa es inferior a 20 °C y en el que el pH de la solución acuosa es superior a 12, (b) someter el líquido a al menos una de las etapas: (i) disminuir el pH del líquido con al menos 1 unidad de pH y (ii) aumentar la temperatura en al menos 20 °C y (c) derivatizar la celulosa. La última puede ser una etapa en un proceso para la preparación de celulosa regenerada.

La celulosa se mezcla con la solución acuosa de tal manera que se obtiene un líquido. El líquido que se obtiene es una solución de celulosa en la solución acuosa o una combinación de una solución de celulosa y un sistema coloidal con partículas dispersadas que comprenden celulosa en la solución acuosa. Las partículas que comprenden celulosa tienen un diámetro de 200 nm o menos. En una realización, el diámetro de partícula es de aproximadamente 5 nm a aproximadamente 200 nm.

En una realización, la viscosidad de la celulosa es inferior a 900 ml/g. En una realización, la viscosidad de la celulosa es inferior a 700 ml/g.

En una realización, existe una etapa antes de la Etapa a), en la que la viscosidad de la celulosa con una viscosidad superior a 900 ml/g se disminuye a por debajo de 900, preferentemente por debajo de 700 ml/g. Esto resulta particularmente útil cuando ha de someterse a tratamiento la celulosa con una viscosidad superior a 900 ml/g. En una realización, el tratamiento con ácido se usa para reducir la viscosidad de la celulosa.

En realizaciones alternativas, la degradación se realiza usando un sistema de generación de radicales. Los ejemplos incluyen la reacción de Fenton (es decir, iones de metales de transición y peróxido de hidrógeno), hipoclorito e hidrólisis alcalina a alta temperatura. Un reactivo de Fenton más preciso es una solución de peróxido de hidrógeno y un catalizador de hierro. En una realización, la viscosidad se disminuye antes de la Etapa a) mediante el tratamiento con al menos un método seleccionado del tratamiento con el reactivo de Fenton y el tratamiento con una solución alcalina.

En una realización, la solución acuosa en la Etapa a) comprende al menos una base fuerte. En una realización, la solución acuosa en la Etapa a) comprende NaOH. NaOH es una forma adecuada y económica de lograr un pH alto en este método. En una realización, la solución acuosa comprende al menos el 2 % en peso de NaOH. En una realización, la solución acuosa comprende al menos el 5 % en peso de NaOH. En una realización, la solución acuosa comprende al menos el 8 % en peso de NaOH. En una realización, la solución acuosa comprende al menos el 10 % en peso de NaOH.

En una realización, el líquido se filtra entre la Etapa a) y la Etapa b). En otra realización, el líquido se centrifuga entre la Etapa a) y la Etapa b) con el fin de retirar las impurezas. Resulta una ventaja que el proceso proporcione esta posibilidad de retirar las impurezas que no se han disuelto en el líquido.

En una realización, el pH se disminuye en la Etapa b) mediante la adición de un ácido. Esto tiene el efecto de precipitar la celulosa del líquido. En una realización, el ácido es ácido sulfúrico.

En una realización alternativa, el pH se disminuye en la Etapa b) mediante la adición de CO₂. También se puede emplear H₂CO₃, en particular, en combinación con CO₂. Por tanto, se desvela una realización en la que el pH se disminuye en la Etapa b) mediante la adición de al menos una entidad química seleccionada de CO₂ y H₂CO₃. Esto resulta ventajoso para su uso en escala industrial, en la que el CO₂ se puede reciclar en el proceso de acuerdo con los métodos bien conocidos por una persona experta en la técnica de la fabricación de papel.

En una realización, la temperatura es inferior a 20 °C en la Etapa a). En una realización, la temperatura es inferior a 15 °C en la Etapa a). En una realización, la temperatura es inferior a 10 °C en la Etapa a). En una realización, la temperatura es inferior a 4 °C en la Etapa a). Una temperatura inferior resulta beneficiosa, aunque el proceso se puede

5 llevar a cabo a temperatura ambiente, es decir, a aproximadamente 20 °C. En una realización, la temperatura es inferior a la temperatura ambiente en la Etapa a). En una realización, la temperatura es inferior a 17 °C en la Etapa a).

10 En una realización, la celulosa que no se ha disuelto y/o suspendido hasta un tamaño de partícula inferior a 200 nm en la Etapa a) se recicla en la Etapa a). De esta manera, se puede minimizar cualquier desecho de celulosa. En una realización, las fibras que son mayores de 200 nm se retiran en la Etapa a).

15 La derivatización se lleva a cabo introduciendo grupos que incluyen, pero sin limitación, al menos un grupo de grupos metoxi, acetilo, metilo, carboxi metilo, etilo, sulfato, fosfato y amonia cuaternaria. Los grupos se introducen en al menos una de la posición C2-, C3- y C6- de la unidad de anhidroglucosa de la celulosa.

20 En una realización, la Etapa c) comprende la derivatización química de la celulosa usando catálisis ácida. La fabricación de derivados de celulosa con catálisis ácida se usa principalmente para la preparación de ésteres de celulosa, incluyendo, pero sin limitación, acetato de celulosa. La celulosa se mezcla con una molécula diana, tal como un anhídrido de ácido acético. En una realización, el mezclado se realiza en condiciones libres de agua. El ácido fuerte, tal como ácido sulfúrico, se añade y los grupos hidroxilo de la celulosa realizan ataques nucleófilos sobre la molécula diana, que se han vuelto más reactivos mediante el ácido fuerte, lo que causa un acoplamiento químico en la celulosa. (Gellerstedt G (2009) "Cellulose Products and Chemicals from wood" en "Wood Chemistry and Wood Biotechnology" Eds: M Ek, G Gellerstedt y G Henriksson. De Gruyter ISBN 978-3-11-021339-3, pág. 173 -193)

25 En una realización, la Etapa c) comprende la derivatización química de la celulosa usando catálisis alcalina. La fabricación de derivados de celulosa mediante catálisis alcalina se usa principalmente para la preparación de éteres de celulosa, incluyendo, pero sin limitación, celulosa de carboximetilo. La celulosa se mezcla con una molécula diana, tales como ácido acético de cloro. En una realización, el mezclado se realiza en condiciones libres de agua. La base fuerte, tal como hidróxido de sodio, se añade y la hidrólisis de la celulosa se desprotona parcialmente mediante la base fuerte, lo que lo hace reactivo y capaz de realizar ataques nucleófilos sobre las moléculas diana, causando un acoplamiento químico sobre la celulosa.

35 En una realización, la Etapa c) comprende la derivatización química de la celulosa usando oxidación. La fabricación de derivados de celulosa mediante oxidación convierte los alcoholes de celulosa en aldehídos o ácidos carboxílicos. Estas reacciones se pueden realizar en agua usando, por ejemplo, TEMPO como catalizador e hipoclorito de sodio como oxidante (Isogai A y Kato Y (1998) "Preparation of polyuronic acid from cellulose by TEMPO-mediated oxidation" Cellulose 5, 153- 164).

40 En un ejemplo, se proporciona un derivado de celulosa fabricado mediante la derivatización de acuerdo con el proceso anterior. El derivado de celulosa se puede usar en muchas aplicaciones de materiales, aplicaciones alimentarias y aplicaciones médicas.

45 Los ejemplos de derivados de celulosa incluyen, pero sin limitación, éteres de celulosa, ésteres de celulosa y derivados de celulosa inorgánica. Los ejemplos de éteres de celulosa incluyen, pero sin limitación, carboximetil celulosa, metil celulosa y etil celulosa. Un ejemplo de ésteres de celulosa incluye acetato de celulosa. En una realización, el derivado de celulosa

es al menos uno seleccionado de carboximetil celulosa, metil celulosa, etil celulosa y acetato de celulosa.

50 Otras características y usos de la invención y sus ventajas relacionadas resultarán evidentes para una persona experta en la materia con la lectura de la presente descripción y los ejemplos adjuntos.

55 Se debe entender que la presente invención no se limita a las realizaciones particulares mostradas en el presente documento. Los siguientes ejemplos se proporcionan para fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención, puesto que el alcance de la invención está limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas y equivalentes de las mismas.

Ejemplos

Ejemplo 1. Disolución de diferentes celulosas a 4 °C

- 5 Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina), pelusa de algodón, pasta de sulfito, pasta kraft de abedul. Las viscosidades de las muestras se midieron de acuerdo con la ISO 5351. Este es un método para obtener un valor de viscosidad que depende del grado de polimerización de principalmente la celulosa en las muestras; cuanto mayor es la viscosidad, mayor es el grado promedio de polimerización de las muestras.
- 10 Condiciones del tratamiento: se añadió cada muestra de 1 g a 50 ml de NaOH al 10 % a 4 °C y se sometió a agitación magnética durante aproximadamente 1 h.

Las soluciones se evaluaron con respecto al grado de transparencia que presentaban.

Muestra	Aspecto	Viscosidad (ml/g)
Avicel	Una fase y transparente	120
Pasta kraft de abedul	Parte de sustancia suspendida en la solución, sin disolver totalmente	710
Pelusa de algodón	Parte de sustancia suspendida en la solución, sin disolver totalmente	900
Pasta de sulfito	Parte de sustancia suspendida en la solución, sin disolver totalmente	550

- 15 Únicamente se disuelve totalmente Avicel. La otra no está totalmente en una fase. El Avicel tiene cadenas de celulosa más cortas. Las muestras no transparentes indican que la celulosa no se ha disuelto completamente.

Ejemplo 2. Disolución en concentraciones variables de celulosa

- 20 Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina)
- Condiciones del tratamiento: se añadieron 1 g o 2 g de celulosa a 50 ml de NaOH al 10 % a temperatura variable y se sometieron a agitación magnética durante aproximadamente 1 h.

Temperatura	Aspecto	
	Muestra de 1 g	Muestra de 2 g
4 °C	Una fase y transparente	Una fase, no tan transparente, un poco lechosa
10 °C	Una fase y transparente	Una fase, lechosa
Temperatura ambiente	Una fase, no tan transparente	Una fase, de color amarillo claro
40 °C	Dos fases, algo de precipitado	-

Ejemplo 3. Disolución a concentraciones variables Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina)

- 30 Condiciones del tratamiento: muestras de 0,05 g, 0,1 g, 0,25 g, 0,5 g, 1 g de Avicel en 50 ml de NaOH al 1 %, 5 %, 8 %, 10 %, respectivamente. Todos los experimentos se realizaron a 4 °C.
- Las soluciones se evaluaron con respecto a la disolución o no de Avicel.

NaOH Avicel	1 %	5 %	8 %	10 %
0,1	Estado disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto
0,2	Estado disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto
0,5	Estado no disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto
1	-	-	-	Estado disuelto
2	-	-	-	Estado disuelto

ES 2 711 754 T3

A medida que aumenta la concentración de NaOH, se disolverá más Avicel (como referencia, una solución de NaOH al 2 % tiene un pH de aproximadamente 12,8 a 25 °C.

Ejemplo 4. Disolución a concentraciones variables

5

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina)

Condiciones del tratamiento: se añadieron 0,05 g, 0,25 g, 0,5 g, 1 g, 2,5 g, 5 g de celulosa a 50 ml de NaOH al 10 % a 4 °C y se sometieron a agitación magnética durante aproximadamente 1 h.

10

Las soluciones se evaluaron con respecto al grado de transparencia que presentaban.

Avicel/g	Aspecto
0,1	Solución muy transparente
0,5	Una fase y transparente, pero no muy clara
1,0	Una fase, transparente
2	Una fase, transparente
4	Una fase, no transparente, de color ligeramente amarillo claro
5	Prácticamente con opacidad, como un coloide
10	No se puede disolver

15 Cuando la concentración de Avicel alcance un determinado grado, la muestra se convertirá en un coloide y no una solución verdadera. Durante la fase de disolución, la agitación resulta muy importante, la agitación fuerte puede disolver el Avicel fácilmente y de manera rápida.

Ejemplo 5. Disolución a temperatura variable

20

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina)

Condiciones del tratamiento: se añadió 1 g de celulosa a 50 ml de NaOH al 10 % a temperatura variable y se sometió a agitación magnética durante aproximadamente 1 h. El efecto se consiguió en su mayor parte en un transcurso de 10 minutos.

25

Las soluciones se evaluaron con respecto al grado de transparencia que presentaban. Se tomaron fotos en algunos casos.

Temperatura	Aspecto
4 °C	Una fase y transparente
10 °C	Una fase y transparente
Temperatura ambiente	Una fase, no tan transparente
40 °C	Dos fases, algo de precipitado

30 Todas las celulosas se disolvieron a 4 °C, 10 °C y temperatura ambiente, pero a 40 °C cuando se detuvo la agitación magnética, se produjo algo de precipitado. A temperatura ambiente se obtiene una suspensión estable, que se puede someter a tratamiento como fluido desde un punto de vista técnico.

Ejemplo 6. Precipitación de la celulosa con dióxido de carbono.

35

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina)

Condiciones del tratamiento: se disolvió 1 g de Avicel en 50 ml de solución de NaOH al 10 % a 4 °C y, después, se precipitó con ácido sulfúrico (pH ajustado a pH 7) o mediante lavado con dióxido de carbono gaseoso. Un vaso de precipitados con la solución se lavó con dióxido de carbono gaseoso mientras la solución se mantenía en agitación con un agitador magnético. El precipitado se produjo rápidamente, pero el lavado se continuó durante 1 h. El pH era después de 10. Un período continuo de 30 min de lavado no cambió el pH.

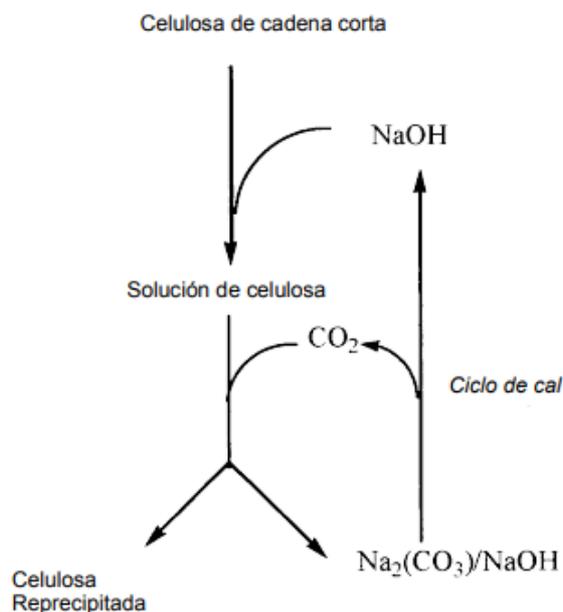
40

Los precipitados se recogieron y se pesaron.

El rendimiento de la precipitación del dióxido de carbono fue del 86,1 % y la precipitación del ácido fue cercana al 100 %.

5 Los resultados muestran que el ajuste del pH con dióxido de carbono (que forma ácido carbónico) se puede usar para la precipitación de celulosa, aunque el rendimiento fue menor que en el caso del ajuste de pH con ácido sulfúrico. Los resultados también muestran que el precipitado se produce a un pH superior a 7.

10 La realización de la precipitación de la celulosa con dióxido de carbono tiene varias ventajas, puesto que esto hace que el cierre de corrientes de procesos en un molino de pasta sea más fácil. Esto es debido a que el carbonato de sodio formado durante la precipitación se puede convertir de nuevo en hidróxido de sodio con un ciclo de cal. En este proceso, se forma dióxido de carbono que se puede usar para la precipitación.



15 Ejemplo 7. Disolución a concentraciones variables

Calidad de la celulosa: Avicel (celulosa microcristalina) Condiciones del tratamiento:

20 muestras de 0,05 g, 0,1 g, 0,25 g, 0,5 g, 1 g de Avicel en 50 ml de NaOH al 1 %, 5 %, 8 %, 10 %, respectivamente. Todos los experimentos se realizaron a 4 °C.

Las soluciones se evaluaron con respecto a la disolución del Avicel.

25

C _{NaOH} Avicel/g	1 %	5 %	8 %	10 %
0,1	Estado disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto
0,2	Estado disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto
0,5	Estado no disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto
1,0	Estado no disuelto	Estado no disuelto	Estado disuelto	Estado disuelto
2	-	-	Estado disuelto	Estado disuelto
4	-	-	Estado disuelto	Estado disuelto
10	-	-	--	Similar a gel.

A medida que aumenta la concentración de NaOH, se disolverá más Avicel.

Resulta posible realizar la disolución de la celulosa de cadena corta hasta al menos el 4 % en NaOH al 8 % y 10 %, respectivamente. Una concentración de celulosa del 10 % es demasiado alta. Las concentraciones menores de álcali pueden disolver concentraciones bajas de celulosa.

5 Ejemplo 8. Precipitación con temperatura o pH variable

Calidad de la celulosa: el Avicel (celulosa microcristalina) se sometió a tratamiento previo con NaOH, el tratamiento previo se realizó mediante la disolución de 1 g de Avicel en 50 ml de NaOH al 10 % a 4 °C

10 Condiciones del tratamiento: se realizaron intentos para precipitar la solución de acuerdo con dos estrategias diferentes; la neutralización de la solución con ácido sulfúrico a un pH de aproximadamente 7, 9 y 11 (el pH se determinó) a 4 °C o el aumento de la temperatura, lo que se realiza poniendo la solución en un baño de agua a 100 °C durante 1,5 horas.

15 La evaluación se realizó mediante la medición del rendimiento de la precipitación. Se usó un método de filtración. El pH antes de la precipitación fue de 14-14,6

Método de precipitación	Peso de la precipitación/g	rendimiento
Neutralizar a pH 7,04	1,008	100,0 %
Neutralizar a pH 9,04	0,990	99,0 %
Neutralizar a pH 11,30	1,009	100,0 %
Aumentar únicamente la temperatura a >90 °C	0,355	35,5 %. El precipitado se volvió de color amarillo.

20 En los ejemplos anteriores, se realizó la precipitación mediante un aumento combinado de la temperatura y la disminución del pH a aproximadamente neutro. En el presente documento, los efectos de la disminución de la reducción de pH y el aumento de la temperatura se investigaron por separado. Los resultados muestran claramente que la mayor parte del efecto se logra mediante la disminución del pH. Esto implica que resulta posible realizar el proceso a temperatura constante, que resulta ventajoso, puesto que la muestra no tiene que someterse a cambios de temperatura que consumen energía. La disminución de pH también puede ser mucho menor que la que se ha usado en los casos anteriores;

25 una disminución a un pH de aproximadamente 11 parece ser suficiente, lo que resulta beneficioso desde un punto de vista económico. El uso del mismo pH y únicamente el aumento de la temperatura es una opción, pero parece preferirse menos en la mayor parte de las aplicaciones. El rendimiento de la precipitación con un aumento de temperatura a cerca de 100 °C fue únicamente de aproximadamente el 35 % y la formación de color amarillo indica que la celulosa se ha sometido a cambios estructurales. Esto es algo probable en esta temperatura y alcalinidad muy altas.

35 Ejemplo 9. Ensayo de Fock de muestras sometidas a tratamiento previo

El ejemplo que comprende las etapas de disolución de la celulosa con una viscosidad inferior a 900 ml/g en álcali a una temperatura inferior a 20 °C seguida de precipitación conduce a una reactividad considerablemente aumentada medida mediante el ensayo de Fock. Se indica la idoneidad para la derivatización.

Pasta	Reactividad de ensayo de Fock de muestra de referencia, %	Reactividad de ensayo de Fock de muestra sometida a tratamiento previo, %
Madera dura blanqueada	22	74
Madera dura blanqueada	23	71
Madera dura blanqueada	21	72
Madera blanda blanqueada	38	69
Madera blanda blanqueada	38	68
Madera blanda blanqueada	38	74

40

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la derivatización de celulosa que comprende las etapas secuenciales:
- 5 a) mezclar la celulosa con una viscosidad inferior a 900 ml/g con una solución acuosa para obtener un líquido, en el que las partículas que comprenden celulosa en dicho líquido tienen un diámetro de 200 nm como máximo, en el que la temperatura de la solución acuosa es inferior a 20 °C y en el que el pH de la solución acuosa es superior a 12, en el que la viscosidad es el índice de viscosidad limitante determinado de acuerdo con la ISO 5351,
- 10 b) someter el líquido a al menos una de las etapas:
- i) disminuir el pH del líquido con al menos 1 unidad de pH,
ii) aumentar la temperatura en al menos 20 °C y
- 15 c) derivatizar la celulosa.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, una etapa antes de la Etapa a), en el que la viscosidad de la celulosa se disminuye a por debajo de 900 ml/g mediante al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tratamiento con ácido, reactivo de Fenton y solución alcalina.
- 20 3. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la solución acuosa comprende al menos el 2 % en peso de NaOH.
4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que el líquido se filtra entre la Etapa a) y la Etapa b).
- 25 5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el líquido se centrifuga entre la Etapa a) y la Etapa b).
- 30 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el pH se disminuye en la Etapa b) mediante la adición de un ácido.
7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el pH se disminuye en la Etapa b) mediante la adición de al menos una
- 35 entidad química seleccionada de CO₂ y H₂CO₃.
8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la temperatura es por debajo de 10 °C en la Etapa a).
- 40 9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la celulosa que no se ha disuelto y/o suspendido en la Etapa a) a un tamaño de partícula por debajo de 200 nm se recicla en la Etapa a).
10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la Etapa c) comprende la derivatización química de la celulosa usando una seleccionada de catálisis ácida y catálisis alcalina.
- 45 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la Etapa c) comprende la derivatización química de la celulosa usando oxidación.