

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 012 800**

51 Int. Cl.:

C08B 11/12 (2006.01)

C08B 1/06 (2006.01)

C08L 1/28 (2006.01)

C08H 8/00 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2018 PCT/JP2018/044702**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.06.2019 WO19111941**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2018 E 18886316 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2025 EP 3722324**

54 Título: **Nanofibras de celulosa carboximetilada**

30 Prioridad:

07.12.2017 JP 2017235016

19.01.2018 JP 2018007508

21.02.2018 JP 2018028561

12.04.2018 JP 2018076540

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

10.04.2025

73 Titular/es:

NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD. (100.00%)
4-1, Oji 1-chome Kita-ku
Tokyo 114-0002, JP

72 Inventor/es:

INOUE, KAZUHIKO;
NAKATANI, TAKESHI;
TADA, YUSUKE y
FUJII, TAKESHI

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 3 012 800 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

Nanofibras de celulosa carboximetilada

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una nanofibra de celulosa carboximetilada. Específicamente, la presente invención se refiere a una nanofibra de celulosa carboximetilada que exhibe una alta transparencia cuando se dispersa en agua para formar una dispersión acuosa y tiene un alto grado de cristalización del tipo celulosa I y una baja relación de aspecto.

Antecedentes de la técnica

Las celulosas carboximetiladas son derivados de la celulosa y se obtienen uniendo grupos carboximetilo a algunos de los grupos hidroxilo de los restos de glucosa que constituyen las estructuras de la celulosa para formar enlaces éter. El aumento de la cantidad de grupos carboximetilo (es decir, el aumento del grado de sustitución carboximetilo) permite que las celulosas carboximetiladas se disuelvan en agua. Por otro lado, el ajuste del grado de sustitución del carboximetilo a un intervalo adecuado permite que las celulosas carboximetiladas mantengan formas fibrosas en el agua. Una celulosa carboximetilada con forma fibrosa puede desfibrarse mecánicamente y convertirse así en una nanofibra con un diámetro de fibra a nanoescala (PTL 1).

Un método comúnmente conocido para producir celulosa carboximetilada es un método que incluye someter la celulosa a un tratamiento alcalino (mercerización) y después a un tratamiento con un agente eterificante (también denominado "agente de carboximetilación") (carboximetilación, también denominada "eterificación"). En el método, hay dos procesos conocidos, uno de los cuales incluye realizar tanto la mercerización como la carboximetilación utilizando agua como disolvente y otro de los cuales incluye realizar tanto la mercerización como la carboximetilación en un disolvente orgánico o un disolvente mixto de un disolvente orgánico y agua (PTL 2) y el primero se denomina "método mediado por agua" y el segundo "método mediado por disolvente".

Un método conocido para producir una nanofibra de celulosa que tiene un diámetro de fibra a nanoescala es, por ejemplo, no sólo desfibración mecánica de la celulosa carboximetilada, sino también desfibración mecánica de una celulosa en la que se han introducido grupos carboxilo (PTL 3).

Listado de citas

35 BIBLIOGRAFÍA DE PATENTES

PTL 1: Publicación internacional n.º WO 2014/088072

PTL 2: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2017-149901

40 PTL 3: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2008-1728

Sumario de la invención**Problema técnico**

45 Se sabe que una dispersión acuosa de una nanofibra de celulosa obtenida por desfibración de celulosa en la que se han introducido grupos carboxilo, tal como se describe en el documento PTL 3 tiene una elevada transparencia. Por otro lado, una dispersión acuosa de una nanofibra de celulosa obtenida por desfibración de una celulosa carboximetilada obtenida por un método mediado por disolvente es poco transparente en comparación con una dispersión acuosa de una nanofibra de celulosa obtenida por desfibración de una celulosa en la que se han introducido grupos carboxilo. Para obtener una dispersión acuosa de una nanofibra de celulosa con transparencia mejorada por desfibración de una celulosa carboximetilada obtenida por un método mediado por agua, se necesita una gran cantidad de agentes químicos, tal como un agente mercerizante y/o un agente de carboximetilación, que tiene grandes problemas de producción y economía. Los materiales transparentes son adecuados para diversas aplicaciones, por lo que se exige que las nanofibras de celulosa sean transparentes. En particular, las celulosas carboximetiladas son materiales de alta seguridad y, por tanto, se demanda obtener una nanofibra de celulosa de alta transparencia mediante el uso de celulosa carboximetilada. Un objetivo de la presente invención es proporcionar una nanofibra de celulosa carboximetilada que pueda utilizarse para formar una dispersión acuosa de alta transparencia y tenga características novedosas.

Solución al problema

65 Los presentes inventores han realizado estudios exhaustivos para lograr el objetivo citado y, como resultado, han descubierto que cuando a la mercerización (tratamiento alcalino de la celulosa) en un disolvente que contiene principalmente agua le sigue carboximetilación (también denominada "eterificación") en un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico, en la carboximetilación de la celulosa, una celulosa carboximetilada que puede desfibrarse

para formar una dispersión de nanofibras de celulosa muy transparentes puede producirse con un alto índice de utilización efectiva de un agente de carboximetilación de forma económica, en comparación con cualquier celulosa carboximetilada obtenida según un método convencional mediado por agua (método que incluye la realización tanto de mercerización como de carboximetilación en agua como disolvente) o mediado por disolvente (método que incluye la realización tanto de mercerización como de carboximetilación en un disolvente que contiene principalmente un disolvente orgánico). Dicha nanofibra de celulosa carboximetilada es una novedosa nanofibra de celulosa carboximetilada que tiene un alto grado de cristalización del tipo de celulosa I pero una baja relación de aspecto y exhibe una mayor transparencia que nunca cuando se dispersa en agua para formar una dispersión acuosa. Cuando se aumenta la cantidad de un agente químico, como un agente de carboximetilación, para incrementar el grado de sustitución de carboximetilo en un método convencional mediado por agua, se puede producir una celulosa carboximetilada que puede formar una dispersión de nanofibras de alta transparencia; sin embargo, la celulosa carboximetilada así obtenida (método mediado por agua) se caracteriza por un bajo grado de cristalización de la celulosa de tipo I y una elevada relación de aspecto. Por el contrario, una celulosa carboximetilada obtenida realizando la mercerización en un disolvente que contiene principalmente agua y realizando posteriormente la carboximetilación en un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico se caracteriza no sólo por mantener un alto grado de cristalización de la celulosa de tipo I, sino también con una relación de aspecto baja. Dicha celulosa carboximetilada se caracteriza además por exhibir una transparencia muy elevada cuando se dispersa para formar una dispersión de nanofibras, en comparación con cualquier celulosa carboximetilada producida por un método convencional mediado por disolvente. Dicha celulosa carboximetilada también se caracteriza por que tiene una relación de aspecto baja, la dispersión de nanofibras tiene una viscosidad elevada.

La presente invención proporciona lo siguiente.

- (1) Una nanofibra de celulosa carboximetilada con un grado de cristalización de la celulosa de tipo I igual o superior al 60 %, una relación de aspecto inferior a 200 y un grado de sustitución de carboximetilo de 0,10 a 0,40, y que presenta una transmitancia a la luz a una longitud de onda de 660 nm del 70 % o más cuando la nanofibra de celulosa carboximetilada se dispersa en agua para formar una dispersión acuosa con un contenido en sólidos del 1 % (p/v).
- (2) La nanofibra de celulosa carboximetilada según (1), que tiene un diámetro medio de fibra de 3 nm a 500 nm y una relación de aspecto igual o superior a 25 e inferior a 200.
- (3) La nanofibra de celulosa carboximetilada según (1) o (2), en donde cuando la nanofibra de celulosa carboximetilada se dispersa en agua para formar una dispersión acuosa que tiene un contenido sólido del 1 % (p/v), la dispersión acuosa tiene una viscosidad (25 °C, 60 rpm) igual o superior a 3000 mmPa-s.
- (4) La nanofibra de celulosa carboximetilada según uno cualquiera de los puntos (1) a (3), que tiene un grado de sustitución de carboximetilo de 0,20 a 0,40.
- (5) La nanofibra de celulosa carboximetilada según uno cualquiera de los puntos (1) a (4), que tiene una estructura en la que los grupos carboximetilo están unidos a los grupos hidroxilo de la celulosa mediante enlaces éter.

Efectos de la invención

La presente invención proporciona una nanofibra de celulosa carboximetilada que puede utilizarse para formar una dispersión acuosa de alta transparencia. La nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención se caracteriza por tener un grado de cristalización alto de la celulosa de tipo I (60 % o más) y una relación de aspecto baja (menos de 200). Cuando el grado de cristalización de la celulosa de tipo I es alto, la proporción de celulosa que mantiene una estructura cristalina sin disolverse en un disolvente tal como el agua es elevada y esto conlleva las ventajas de que dicha nanofibra puede impartir propiedades tixotrópicas elevadas y, por tanto, es adecuada para una aplicación en la modificación de la viscosidad, tal como un espesante, y también que dicha nanofibra mejora la capacidad de retener la forma de una sustancia gelatinosa (alimentos, medicamentos y/o similares) cuando se añaden a la misma. Debido a una baja relación de aspecto, la longitud de la fibra no es demasiado larga y, por tanto, disminuye el entrelazamiento de las fibras, permitiendo así reducir la aparición de un agregado (grumo) de la nanofibra de celulosa. En consecuencia, la nanofibra de celulosa carboximetilada es adecuada para una aplicación que requiera transparencia y pocos agregados (por ejemplo, aunque sin limitación, alimentos y/o cosméticos). Además, una baja relación de aspecto da como resultado una fluidez favorable, y esto conlleva las ventajas de facilidad de uso incluso a una alta concentración y facilidad de uso incluso en una aplicación en la que se exige un alto contenido en sólidos. La nanofibra de celulosa carboximetilada también se caracteriza por ser de alta viscosidad pero de baja relación de aspecto, lo que aporta la ventaja de que se obtiene un alto efecto espesante al tiempo que se reduce la aparición de un agregado (grumo).

Descripción de realizaciones

<Nanofibra de celulosa carboximetilada>

La presente invención se refiere a una nanofibra de celulosa carboximetilada. Una celulosa carboximetilada tiene una estructura formada por la unión de grupos carboximetilo a algunos de los grupos hidroxilo de los restos de glucosa que constituyen la celulosa para formar enlaces éter.

La nanofibra de celulosa carboximetilada se refiere a un producto obtenido convirtiendo la celulosa carboximetilada

que tiene la estructura anterior en una nanofibra que tiene un diámetro de fibra a nanoescala. La celulosa carboximetilada puede estar en forma de sal, incluida una sal metálica, tal como una sal sódica de celulosa carboximetilada, y la nanofibra de celulosa carboximetilada también puede estar en forma de sal.

5 La nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención mantiene al menos una parte de una forma fibrosa, incluso cuando se dispersa en agua. Específicamente, la nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención es tal que se encuentra una sustancia fibrosa en la observación de una dispersión acuosa de la nanofibra de celulosa carboximetilada con un microscopio electrónico. En la observación de la nanofibra de celulosa carboximetilada con difracción de rayos X también se muestra un pico de un cristal de tipo celulosa I.

10 <Grado de cristalización de la celulosa de tipo I>

El grado de cristalización de la celulosa en la nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención es del 60 % o más, preferentemente del 65 % o mayor, con respecto al tipo de cristal I. En caso de que el grado de cristalización de la celulosa de tipo I sea igual o superior al 60 %, la proporción de celulosa que mantiene una estructura cristalina sin disolverse en un disolvente como el agua es elevada. Por tanto, tal nanofibra de celulosa carboximetilada exhibe propiedades tixotrópicas mejoradas (tixotropía) y, por lo tanto, es adecuada para una aplicación en la modificación de la viscosidad, tal como un espesante. Más aún, por ejemplo, esto conlleva la ventaja de que dicha nanofibra puede impartir una excelente capacidad para retener una forma a, por ejemplo, pero sin limitarse a eso, una sustancia gelatinosa (por ejemplo, alimentos y/o cosméticos) cuando se añade a la misma. La cristalinidad de la celulosa puede controlarse mediante la concentración de un agente mercerizante y la temperatura de tratamiento, así como el grado de carboximetilación. En la mercerización y la carboximetilación se utiliza un álcali a alta concentración para permitir que un cristal de celulosa de tipo I se convierta fácilmente en un cristal de tipo II; sin embargo, por ejemplo, la cantidad de álcali (agente mercerizante) utilizado puede ajustarse para ajustar el grado de desnaturalización, permitiendo así mantener la cristalinidad deseada. El límite superior del grado de cristalización de la celulosa de tipo I no está particularmente limitado. En realidad, se considera que el límite superior se sitúa en torno al 90 %.

El método para medir el grado de cristalización de la celulosa de tipo I de la nanofibra de celulosa carboximetilada es el siguiente:

Se coloca una muestra en una cubeta de vidrio y se somete a medición con un difractómetro de rayos X (LabX XRD-6000, fabricado por Shimadzu Corporation). El grado de cristalización se calcula según un procedimiento de Segal, *et al.*, y se calcula a partir de la intensidad de difracción del plano 002 a $2\theta = 22,6^\circ$ y la intensidad de difracción de una porción amorfa a $2\theta = 18,5^\circ$ con la intensidad de difracción a $2\theta = 10^\circ$ a 30° como línea de base en un diagrama de difracción de rayos X, según las siguientes expresiones.

$$X_c = (1002c - I_a) / 1002c \times 100$$

X_c = grado (%) de cristalización de la celulosa de tipo I

1002c: intensidad de difracción del plano 002 a $2\theta = 22,6^\circ$

I_a : intensidad de difracción de la porción amorfa a $2\theta = 18,5^\circ$.

La proporción del cristal de tipo I de la nanofibra de celulosa carboximetilada es generalmente la misma que la de la celulosa carboximetilada antes de la formación de la nanofibra.

<Diámetro de la fibra y relación de aspecto>

La nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención tiene un diámetro de fibra a nanoescala. El diámetro promedio de la fibra es, preferentemente, de 3 nm a 500 nm, más preferentemente de 3 nm a 150 nm, más preferentemente de 3 nm a 20 nm, más preferentemente de 5 nm a 19 nm, más preferentemente de 5 nm a 15 nm. La relación de aspecto de la nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención es inferior a 200, preferentemente inferior a 120. En caso de que la relación de aspecto sea inferior a 200, la longitud de la fibra no es demasiado larga y, por tanto, disminuye el entrelazamiento de las fibras, permitiendo así reducir la aparición de un agregado (grumo) de la nanofibra de celulosa. También se consigue una fluidez elevada y ello conlleva las ventajas de facilidad de uso incluso a una alta concentración y facilidad de uso incluso en una aplicación en la que se exige un alto contenido en sólidos. El límite inferior de la relación de aspecto no está particularmente limitado y es, preferentemente, 25 o más, más preferentemente 30 o más. En caso de que la relación de aspecto sea igual o superior a 25, la forma fibrosa imparte el efecto de mejorar las propiedades tixotrópicas. La nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención se caracteriza por tener no sólo un alto grado de cristalización, por ejemplo, un grado de cristalización de la celulosa de tipo I igual o superior al 60 %, sino también con una relación de aspecto inferior a 200. La nanofibra de celulosa carboximetilada que tiene tal grado de cristalización de celulosa de tipo I y relación de aspecto puede producirse mediante un método descrito a continuación. La relación de aspecto puede controlarse mediante la proporción de mezcla entre un disolvente y el agua, la cantidad de agentes químicos añadidos y el grado de carboximetilación, en la carboximetilación.

El diámetro promedio de la fibra y la longitud promedio de la fibra de la nanofibra de celulosa carboximetilada pueden determinarse analizando 200 fibras seleccionadas al azar, con un microscopio de fuerza atómica (AFM) en el caso de un diámetro igual o inferior a 20 nm o con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) en el

ES 3 012 800 T3

caso de un diámetro igual o superior a 20 nm, y calculando el promedio. La relación de aspecto puede calcularse según la expresión siguiente:

Relación de aspecto = Longitud promedio de la fibra/Diámetro promedio de la fibra.

5 <Transparencia en la dispersión acuosa>

La nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención se caracteriza por exhibir una alta transparencia cuando se dispersa en agua como medio dispersante para formar una dispersión (dispersión acuosa). La transparencia en el presente documento se refiere a la transmitancia a la luz a una longitud de onda de 660 nm cuando la nanofibra de celulosa carboximetilada se dispersa en agua para formar una dispersión acuosa con un contenido sólido del 1 % (p/v). El método para medir la transparencia de la nanofibra de celulosa carboximetilada es el siguiente:

Se prepara una dispersión de nanofibras de celulosa (contenido en sólidos: 1 % (p/v), medio de dispersión: agua) y se mide la transparencia a la luz a 660 nm con una cubeta cuadrada con un paso de luz de 10 mm de longitud y un espectrofotómetro UV-VIS UV-1800 (fabricado por Shimadzu Corporation).

La transparencia de la nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención es del 70 % o más, preferentemente del 80 % o mayor, aún más preferentemente el 90 % o más. El límite superior de la transparencia no está especialmente limitado y es, por ejemplo, del 100 %. Una nanofibra de celulosa de este tipo puede utilizarse de forma óptima en una aplicación que requiera transparencia.

20 <Viscosidad en dispersión acuosa>

Cuando la nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención se dispersa en agua como medio dispersante para formar una dispersión (dispersión acuosa), la dispersión tiene preferentemente una viscosidad (25 °C, 60 rpm) igual o superior a 3000 mmPa-s. El límite superior no está especialmente limitado y se considera que es de aproximadamente 7000 mmPa-s. Una nanofibra de celulosa carboximetilada que tiene una viscosidad elevada pero con una relación de aspecto baja apenas forma agregados (grumos), incluso cuando se utiliza a una concentración elevada, por lo que tiene la ventaja de poder proporcionar un efecto espesante elevado. El método para medir la viscosidad de la nanofibra de celulosa carboximetilada es el siguiente:

Se prepara una dispersión de nanofibras de celulosa (contenido en sólidos: 1 % (p/v), medio de dispersión: agua) y se deja reposar a 25 °C durante 16 horas. Tras ello, la dispersión se agita utilizando un agitador a 3000 rpm durante 1 minuto y la viscosidad se midió con un rotor n.º 4 a una velocidad de rotación de 60 rpm después de 3 minutos utilizando un viscosímetro de tipo B (fabricado por Toki Sangyo Co., Ltd.).

35 <Grado de sustitución de carboximetilo>

La nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención tiene preferentemente un grado de sustitución de carboximetilo por unidad de glucosa anhidra de celulosa de 0,10 a 0,40. En caso de que el grado de sustitución sea superior a 0,40, se considera que la disolución en agua se produce para no mantener una forma fibrosa. El grado de sustitución es de 0,10 a 0,40, preferentemente de 0,20 a 0,40 en consideración a la operatividad. Introduciendo grupos carboximetilo en las celulosas, se produce la repulsión eléctrica de las celulosas, por lo que las celulosas resultantes pueden desfibrarse hasta convertirse en nanofibras; sin embargo, cuando el grado de sustitución de carboximetilo por unidad de glucosa anhidra es inferior a 0,02, la desfibración puede ser insuficiente y, por lo tanto, puede que no se obtenga una nanofibra de celulosa de alta transparencia. Ha sido difícil particularmente en un grado de sustitución de carboximetilo que va de 0,20 a 0,40 obtener una nanofibra de celulosa carboximetilada que tiene un grado de cristalización de celulosa de tipo I del 60 % o más, según un método convencional mediado por agua; sin embargo, los presentes inventores han descubierto que, por ejemplo, un método de producción descrito a continuación puede producir una nanofibra de celulosa carboximetilada que tiene un grado de sustitución de carboximetilo en el intervalo de 0,20 a 0,40, un grado de cristalización de la celulosa de tipo I igual o superior al 60 % y una relación de aspecto inferior a 200. El grado de sustitución de carboximetilo puede ajustarse mediante, por ejemplo, control de la cantidad de un agente de carboximetilación que debe añadirse en una reacción, la cantidad de un agente mercerizante y la relación de composición entre el agua y un disolvente orgánico.

La unidad de glucosa anhidra en la presente invención significa glucosa anhidra individual (resto de glucosa) que constituye la celulosa. El grado de sustitución de carboximetilo (también denominado "grado de eterificación") representa en el presente documento la proporción de grupos hidroxilo sustituidos por grupos carboximetil éter entre los grupos hidroxilo del resto de glucosa que constituye la celulosa (el número de grupos carboximetil éter por resto de glucosa). El grado de sustitución de carboximetilo puede abreviarse en este caso a GS.

El método para medir el grado de sustitución de carboximetilo es el siguiente:

Se pesan con precisión aproximadamente 2,0 g de una muestra y se introducen en un matraz Erlenmeyer de 300 ml con tapón. Al mismo se añaden 100 ml de un líquido obtenido añadiendo 100 ml de ácido nítrico (calidad especial) a 1000 ml de ácido nítrico/metanol y se agita el matraz resultante durante 3 horas, convirtiendo así la sal de la nanofibra de celulosa carboximetilada (CMC) en H-CMC (nanofibra de celulosa carboximetilada tipo hidrógeno). Se pesan con precisión de 1,5 a 2,0 g de H-CMC absoluta seca y se introducen en un matraz Erlenmeyer de 300 ml con tapón. La

ES 3 012 800 T3

H-CMC se humedece con 15 ml de metanol al 80 %. Se añaden 100 ml de NaOH 0,1 N y el matraz resultante se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. Se usa fenolftaleína como indicador para valorar inversamente el exceso de NaOH mediante H₂SO₄ 0,1 N y el grado de sustitución de carboximetilo (valor del GS) se calcula según las expresiones siguientes.

$$5 \quad A = [(100 \times F' - H_2SO_4 \text{ 0,1N (ml)} \times F) \times 0, I] / (\text{Masa seca absoluta (g) de H-CMC})$$

Grado de sustitución de carboximetilo = $0,162 \times A / (1 - 0,058 \times A)$

F': factor de H₂SO₄ 0,1 N

F: factor de NaOH 0,1 N.

- 10 El grado de sustitución de carboximetilo de la nanofibra de celulosa carboximetilada es generalmente el mismo que el grado de sustitución de carboximetilo de la celulosa carboximetilada antes de la formación de la nanofibra.

<Otros>

- 15 La nanofibra de celulosa carboximetilada puede estar en el estado de una dispersión obtenida después de la producción, o puede, si es necesario, secarse y volverse a dispersar en agua. El método de secado no está limitado, y por ejemplo, se puede usar cualquier método conocido, tal como un método de liofilización, un método de secado por pulverización, un método de secado en estantería, un método de secado en tambor, un método de secado por cinta, un método de secado que incluye la extensión fina sobre una placa de vidrio o similar, un método de secado en lecho fluido, un método de secado por microondas o un método de secado que incluya el uso de un ventilador generador de calor a presión reducida. Después del secado, el resultante puede ser, en caso necesario, pulverizado por un molino de corte, un molino de martillos, un molino de pásas, un molino de chorro o similar. El método de redispersión en agua tampoco está particularmente limitado y puede utilizarse cualquier aparato de dispersión conocido.

- 25 La aplicación de la nanofibra de celulosa carboximetilada no está particularmente limitada, y la nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención, que tiene una relación de aspecto inferior a 200, un grado de cristalización de la celulosa de tipo I igual o superior al 60 %, un grado de sustitución de carboximetilo de 0,10 a 0,40 y una transparencia igual o superior al 70 %, es excelente no sólo por su fluidez y sus propiedades espesantes, sino también la transparencia, y se considera que tal nanofibra de celulosa carboximetilada puede utilizarse de forma particularmente óptima en una aplicación en la que se requieran tales propiedades (por ejemplo, un espesante que no tenga efectos sobre la transparencia y el tono de color de una composición). La nanofibra de celulosa carboximetilada, sin embargo, puede utilizarse en cualquier aplicación distinta de las anteriores. La nanofibra de celulosa carboximetilada no está particularmente limitada en cuanto al campo de utilización de la misma. Se considera que la nanofibra de celulosa carboximetilada puede utilizarse como espesante, un agente gelificante, un agente de pegado, un aditivo alimentario, un excipiente, un aditivo para pinturas, un aditivo para adhesivos, un aditivo para la fabricación de papel, un agente pulidor, un material compuesto para caucho o plásticos, un agente de retención de agua, un agente de retención de la forma, un ajustador de barro, una ayuda a la filtración, un inhibidor de desbordamiento de lodo, o similares en diversos campos en los que generalmente se utiliza un aditivo, por ejemplo, alimentos, bebidas, cosméticos, medicamentos, fabricación de papel, diversos productos químicos, pinturas, pulverización, sustancias químicas agrícolas, ingeniería civil, arquitectura, materiales electrónicos, pirorretardantes, productos domésticos, adhesivos, detergentes, sustancias aromáticas y composiciones lubricantes.

<Método para producir nanofibra de celulosa carboximetilada>

- 45 La nanofibra de celulosa carboximetilada con un grado de cristalización de la celulosa de tipo I igual o superior al 60 %, una relación de aspecto inferior a 200, un grado de sustitución carboximetilo de 0,10 a 0,40, y una transmitancia a la luz a una longitud de onda de 660 nm del 70 % o más cuando se dispersa en agua para formar una dispersión acuosa con un contenido sólido del 1 % (p/v) puede producirse por, por ejemplo, aunque no de forma limitativa, desfibración de una celulosa carboximetilada obtenida según el método siguiente.

- 55 Las celulosas carboximetiladas pueden producirse comúnmente sometiendo la celulosa a un tratamiento alcalino (mercerización), y permitiendo después que la celulosa mercerizada resultante (también denominada "celulosa alcalina") reaccione con un agente de carboximetilación (también denominado "agente eterificante"). Una celulosa carboximetilada que puede formar la nanofibra que tiene las características anteriores de la presente invención puede producirse realizando la mercerización (tratamiento alcalino de la celulosa) en un disolvente que contenga principalmente agua y, a continuación, realizando la carboximetilación (también denominada "eterificación") en un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico. La celulosa carboximetilada obtenida de este modo puede convertirse en una dispersión de nanofibras de celulosa de alta transparencia y baja relación de aspecto mediante desfibración, al tiempo que se ha conseguido una alta tasa de utilización efectiva de un agente de carboximetilación, en comparación con cualquier celulosa carboximetilada obtenida según un método convencional mediado por agua (método que incluye la realización tanto de mercerización como de carboximetilación en agua como disolvente) o mediado por disolvente (método que incluye la realización tanto de mercerización como de carboximetilación en un disolvente que contiene principalmente un disolvente orgánico).

- 65 <Celulosa>

La celulosa en la presente invención significa polisacárido que tiene una estructura en la que las D-glucopiranosas (la D-glucopiranosas también se denomina simplemente "resto de glucosa" o "glucosa anhidra") están conectadas por enlaces β -1,4. Las celulosas se clasifican comúnmente en, por ejemplo, celulosa nativa, celulosa regenerada, celulosa fina y celulosa microcristalina, de la que se extrae una región amorfa, dependiendo de la fuente, el método de producción y similares. Cualquiera de dichas celulosas puede utilizarse como materia prima de la celulosa mercerizada en la presente invención, y la celulosa con alto grado de cristalización de la celulosa de tipo I se utiliza preferentemente como materia prima para que se mantenga un grado de cristalización de celulosa de tipo I del 60 % o más en la nanofibra de celulosa carboximetilada. El grado de cristalización de la celulosa de tipo I de la celulosa como materia prima es preferentemente del 70 % o más, aún más preferentemente el 80 % o más. El método para medir el grado de cristalización de la celulosa de tipo I es el descrito anteriormente.

Ejemplos de celulosa nativa son la pulpa blanqueada y la pulpa sin blanquear (pulpa de madera blanqueada o pulpa de madera sin blanquear); borra y borra refinada; y celulosa producida por microorganismos tales como las bacterias del ácido acético. La materia prima de la pulpa blanqueada o sin blanquear no está limitada, y ejemplos de la misma incluyen madera, algodón, paja, bambú, cáñamo, yute y kenaf. El método para producir la pulpa blanqueada o la pulpa sin blanquear tampoco está particularmente limitado y puede ser un método mecánico, un método químico o un método combinado intermedio entre estos dos métodos. Entre los ejemplos de pulpa blanqueada o no blanqueada clasificados según el método de producción se incluyen pulpa mecánica (pulpa termomecánica [TMP], pulpa de madera triturada), pulpa química (pulpa de sulfito tal como pulpa de sulfito no blanqueada con agujas (coníferas) (NUSP) y pulpa de sulfito blanqueada con agujas (NBSP) y pulpa kraft como la pulpa kraft no blanqueada con agujas (NUKP), pulpa kraft blanqueada con agujas (NBKP), pulpa kraft no blanqueada de hojas (leñosa) (LUKP), y pulpa kraft blanqueada de hojas (LBKP)). También puede utilizarse pulpa disolvente, además de la pulpa de papel. La pulpa disolvente es una pulpa refinada químicamente, se utiliza principalmente en estado disuelto en productos químicos y sirve como materia prima principal de una fibra artificial, celofán o similares.

Entre los ejemplos de celulosa regenerada se incluye la obtenida por disolución de celulosa en un disolvente tal como una solución de cupramonio, una solución de xantato de celulosa o un derivado de morfolina, y sometiendo de nuevo el resultante a hilado. Entre los ejemplos de celulosa fina se incluye la obtenida sometiendo un material celulósico, tal como celulosa nativa o celulosa regenerada, a un tratamiento de despolimerización (por ejemplo, hidrólisis ácida, hidrólisis alcalina, degradación enzimática, un tratamiento de granallado o un tratamiento de molino de bolas vibratorio) y uno obtenido tratando mecánicamente el material a base de celulosa.

<Mercerización>

La celulosa mercerizada (también denominada "celulosa alcalina") se obtiene utilizando la celulosa anterior como materia prima y añadiéndole un agente mercerizante (alcalino). Una celulosa carboximetilada que puede desfibrarse para formar una dispersión de nanofibras de celulosa muy transparentes puede obtenerse de forma económica utilizando principalmente agua como disolvente para una reacción de mercerización y un disolvente mixto de un disolvente orgánico y agua para la siguiente carboximetilación, de acuerdo con el método descrito en el presente documento.

Por "utilizar principalmente agua como disolvente (disolvente que contiene principalmente agua)" se entiende utilizar un disolvente que contiene agua en una cantidad superior al 50 % en masa. El disolvente que contiene principalmente agua contiene, preferentemente, un 55 % en masa o más, más preferentemente un 60 % en masa o más, más preferentemente un 70 % en masa o más, más preferentemente un 80 % en masa o más, más preferentemente un 90 % en masa o más, aún más preferentemente, un 95 % en masa o más de agua. El disolvente que contiene principalmente agua contiene preferentemente un 100 % en masa de agua (es decir, es agua). A medida que aumenta la proporción de agua en la mercerización, la transparencia de una dispersión de nanofibras de celulosa obtenida desfibrando la celulosa carboximetilada es mayor. Entre los ejemplos del disolvente (que se mezcla con agua cuando se utiliza) distinto del agua en el disolvente que contiene principalmente agua se incluye un disolvente orgánico utilizado como disolvente para la carboximetilación de la etapa posterior. Entre los ejemplos se pueden incluir alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, n-butanol, isobutanol y *terc*-butanol, cetonas, tales como acetona, dietilcetona, metiletilcetona y dioxano, éter dietílico, benceno y diclorometano. Pueden utilizarse solos o en forma de mezcla de dos o más de ellos, y añadirse al agua en una cantidad inferior al 50 % en masa, como disolvente para la mercerización. El disolvente que contiene principalmente agua contiene preferentemente un 45 % en masa o menos, más preferentemente un 40 % en masa o menos, más preferentemente un 30 % en masa o menos, más preferentemente un 20 % en masa o menos, más preferentemente un 10 % en masa o menos, más preferentemente un 5 % en masa o menos, más preferentemente un 0 % en masa del disolvente orgánico.

Entre los ejemplos de agente mercerizante se incluyen hidróxidos de metales alcalinos, tal como hidróxido de litio, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio, que pueden utilizarse por separado o en combinaciones de dos o más de ellos. El agente mercerizante no se limita a los mismos, pero dicho hidróxido de metal alcalino puede añadirse a un reactor, por ejemplo, en forma de solución acuosa con un contenido de hidróxido de metal alcalino del 1 al 60 % en masa, preferentemente del 2 al 45 % en masa, más preferentemente del 3 al 25 % en masa.

ES 3 012 800 T3

La cantidad del agente mercerizante utilizado es una cantidad tal que la celulosa carboximetilada puede mantener un grado de cristalización de la celulosa de tipo I del 60 % o más, y, en una realización, la cantidad del mismo por 100 g de celulosa (seca absoluta) es preferentemente igual o superior a 0,1 mol e igual o inferior a 2,5 mol, más preferentemente 0,3 mol o más y 2,0 mol o menos, más preferentemente 0,4 mol o más y 1,5 mol o menos.

La cantidad del disolvente que contiene principalmente agua para la mercerización puede ser cualquier cantidad siempre que la materia prima pueda agitarse y mezclarse, y no está particularmente limitada, y la cantidad del mismo es preferentemente de 1,5 a 20 veces, más preferentemente de 2 a 10 veces mayor que la de la celulosa como materia prima, en términos de masa.

Un tratamiento de mercerización se realiza mezclando una materia prima de partida (celulosa) y el disolvente que contiene principalmente agua, ajustando la temperatura de un reactor a de 0 a 70 °C, preferentemente de 10 al 60 °C, más preferentemente, de 10 a 40 °C, añadiendo una solución acuosa de un agente mercerizante y agitando el resultante de 15 minutos a 8 horas, preferentemente de 30 minutos a 7 horas, más preferentemente de 30 minutos a 3 horas. Por tanto, se obtiene la celulosa mercerizada (celulosa alcalina).

El pH para la mercerización es, preferentemente, 9 o más, y, por tanto, la reacción de mercerización puede progresar. Es preferible que el pH sea igual o superior a 11, más preferentemente de 12 o más, y puede ser 13 o más. El límite superior del pH no está especialmente limitado.

Dicha mercerización puede llevarse a cabo mediante el uso de un reactor en el que los componentes respectivos anteriores se pueden mezclar y agitar mientras se controla la temperatura, y se puede utilizar cualquiera de los diversos reactores utilizados convencionalmente para una reacción de mercerización. Por ejemplo, un reactor agitado de tipo discontinuo en el que se utilizan dos tornillos para agitar y mezclar los componentes es preferible en vista de la capacidad de mezcla uniforme y también de la productividad.

<Carboximetilación>

La celulosa carboximetilada se obtiene añadiendo un agente de carboximetilación (también denominado "agente eterificante") a la celulosa mercerizada. Una celulosa carboximetilada que puede desfibrarse para formar una dispersión de nanofibras de celulosa muy transparentes puede obtenerse de forma económica utilizando un disolvente que contenga principalmente agua para la mercerización y un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico para la carboximetilación, de acuerdo con el método descrito en el presente documento

Entre los ejemplos del agente de carboximetilación se incluyen ácido monocloroacético, monocloroacetato de sodio, monocloroacetato de metilo, monocloroacetato de etilo y monocloroacetato de isopropilo. En particular, el ácido monocloroacético o el monocloroacetato de sodio son preferibles por su disponibilidad.

La cantidad del agente de carboximetilación utilizado es una cantidad tal que puede mantenerse un grado de cristalización de la celulosa de tipo I del 60 % o más, preferentemente una cantidad tal que pueda mantenerse un grado de sustitución de carboximetilo de 0,20 a 0,40. La cantidad no está particularmente limitada, y, en una realización, el agente de carboximetilación se añade preferentemente en una cantidad que oscila entre 0,5 y 1,5 mol por unidad de glucosa anhidra de celulosa. El límite inferior del intervalo es más preferentemente 0,6 mol o más, más preferentemente 0,7 mol o más y el límite superior del intervalo es más preferentemente 1,3 mol o menos, preferentemente 1,1 mol o menos. El agente de carboximetilación puede añadirse a un reactor, por ejemplo, aunque no de forma limitativa, en forma de solución acuosa con un contenido del agente de carboximetilación del 5 al 80 % en masa, más preferentemente del 30 al 60 % en masa, y también puede añadirse en forma de polvo sin disolución.

La relación molar entre el agente mercerizante y el agente de carboximetilación (agente mercerizante/agente de carboximetilación) generalmente adoptada es de 0,90 a 2,45 en el caso de que se utilice ácido monocloroacético o monocloroacetato sódico como agente de carboximetilación. La razón de esto es la siguiente: una relación molar inferior a 0,90 puede hacer que la reacción de carboximetilación no progrese lo suficiente, lo que da lugar a que quede ácido monocloroacético o monocloroacetato sódico sin reaccionar y, por tanto, a una desventaja económica, y una relación molar superior a 2,45 puede hacer que progrese una reacción lateral de un exceso del agente mercerizante con ácido monocloroacético o monocloroacetato sódico, dando lugar a la producción de una sal de metal alcalino de ácido glicólico y, por tanto, a una desventaja económica.

La tasa de utilización efectiva del agente de carboximetilación en la carboximetilación es preferentemente del 15 % o más, más preferentemente del 20 % o mayor, aún más preferentemente del 25 % o más, particularmente preferentemente del 30 % o más. La tasa de utilización efectiva del agente de carboximetilación se refiere a la proporción de grupos carboximetilo introducidos en la celulosa con respecto a los grupos carboximetilo del agente de carboximetilación. Se puede producir una celulosa carboximetilada que puede desfibrarse para formar una dispersión de nanofibras de celulosa de alta transparencia, a una tasa elevada de utilización efectiva del agente de carboximetilación (es decir, de manera económica sin utilizar una gran cantidad del agente de carboximetilación), mediante el uso de un disolvente que contiene principalmente agua para la mercerización y un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico para la carboximetilación. El límite superior de la tasa de utilización efectiva del agente

de carboximetilación no está particularmente limitado y el límite superior es en realidad de aproximadamente el 80 %. La tasa de utilización efectiva del agente de carboximetilación puede abreviarse en el presente documento como AM.

El método para calcular la tasa de utilización efectiva del agente de carboximetilación es el siguiente:

- 5 AM = (GS x Número de moles de celulosa)/Número de moles de agente de carboximetilación
 GS: Grado de sustitución de carboximetilo (el método de medición es el descrito anteriormente)
 Número de moles de celulosa: Masa de pulpa (Masa seca tras secado a 100 °C durante 60 minutos)/162
 (162 significa el peso molecular por unidad de glucosa de la celulosa).

- 10 La concentración de la materia prima de celulosa en la reacción de carboximetilación no está particularmente limitada, y es preferentemente del 1 al 40 % (p/v) en vista de una mejora en la tasa de utilización efectiva del agente de carboximetilación.

- 15 La reacción de carboximetilación se deja progresar en un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico, formándose el disolvente mezclado añadiendo adecuadamente un disolvente orgánico o una solución acuosa de un disolvente orgánico al reactor, o, como alternativa, reduciendo adecuadamente el disolvente orgánico distinto del agua para el tratamiento de mercerización, por ejemplo, a presión reducida, al mismo tiempo que la adición del agente de carboximetilación o antes o inmediatamente después de la adición del agente de carboximetilación, para formar así el disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico. El momento de la adición o reducción del disolvente orgánico no está particularmente limitado, siempre que se encuentre dentro del tiempo comprendido entre la finalización de la reacción de mercerización e inmediatamente después de la adición del agente de carboximetilación, y preferentemente, por ejemplo, en los 30 minutos anteriores o posteriores a la adición del agente de carboximetilación.

- 20 Ejemplos del disolvente orgánico incluyen alcoholes tales como metanol, etanol, alcohol n-propílico, alcohol isopropílico, n-butanol, isobutanol y *tert*-butanol, cetonas, tales como acetona, dietilcetona, metilcetona y dioxano, éter dietílico, benceno y diclorometano. Pueden utilizarse solos o en forma de mezcla de dos o más de ellos, y añadirse al agua como disolvente para la carboximetilación. En particular, es preferible un alcohol monohídrico que tenga de 1 a 4 átomos de carbono y también es preferible un alcohol monohídrico que tenga de 1 a 3 átomos de carbono, porque la compatibilidad con el agua es excelente.

- 25 El contenido del disolvente orgánico en el disolvente mixto para la carboximetilación es preferentemente del 20 % en masa o más, más preferentemente del 30 % en masa o más, más preferentemente del 40 % en masa o más, más preferentemente del 45 % en masa o más, de forma particularmente preferente del 50 % en masa o más basado en el total de agua y el disolvente orgánico. Un mayor contenido de disolvente orgánico aporta la ventaja de una mayor transparencia de la dispersión de nanofibras de celulosa que se va a formar. El límite superior del contenido del disolvente orgánico no está limitado, y puede ser, por ejemplo, del 99 % en masa o menos. El límite superior es preferentemente igual o inferior al 90 % en masa, más preferentemente igual o inferior al 85 % en masa, más preferentemente igual o inferior al 80 % en masa, más preferentemente igual o inferior al 70 % en masa teniendo en cuenta el coste del disolvente orgánico añadido.

- 30 El medio de reacción (el disolvente mixto de agua y disolvente orgánico, que no contiene celulosa) para la carboximetilación tiene, preferentemente, un menor contenido de agua (en otras palabras, un mayor contenido de disolvente orgánico) que el medio de reacción para la mercerización. Cuando se cumple el intervalo anterior, el grado de cristalización de la celulosa carboximetilada resultante puede mantenerse fácilmente mientras que el grado de sustitución carboximetilada también se incrementa fácilmente, y así puede obtenerse más eficientemente una celulosa carboximetilada que puede desfibrarse para formar una dispersión de nanofibras de celulosa de alta transparencia. En caso de que el medio de reacción para la carboximetilación tenga un contenido de agua inferior (un contenido de disolvente orgánico superior) que el medio de reacción para la mercerización, el disolvente mixto para la reacción de carboximetilación puede formarse ventajosamente mediante un procedimiento sencillo en el que una cantidad deseada del disolvente orgánico se añade al sistema de reacción tras la finalización de la reacción de mercerización, en la transferencia de la reacción de mercerización a la reacción de carboximetilación.

- 35 Se forma así el disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico, se añade el agente de carboximetilación a la celulosa mercerizada y, a continuación, se agita el resultante durante de aproximadamente 15 minutos a 4 horas, preferentemente de aproximadamente 15 minutos a 1 hora, mientras que la temperatura se mantiene constantemente en el intervalo de 10 a 40 °C. La mezcla de un líquido que contiene la celulosa mercerizada con el agente de carboximetilación se realiza preferentemente añadiendo el agente de carboximetilación en porciones o gota a gota, para evitar que la mezcla de reacción se encuentre a una temperatura elevada. Después de añadir el agente de carboximetilación, la mezcla resultante se agitó durante cierto tiempo y la temperatura de la misma, en caso necesario, se eleva. A continuación, se lleva a cabo una reacción de eterificación (carboximetilación) a una temperatura de reacción de 30 a 90 °C, preferentemente de 40 al 90 °C, más preferentemente de 60 a 80 °C durante de 30 minutos a 10 horas, preferentemente de 1 hora a 4 horas, obteniendo así la celulosa carboximetilada.

- 65 El reactor que se ha utilizado para la mercerización puede utilizarse tal cual, o puede utilizarse otro reactor en el que los componentes puedan mezclarse y agitarse controlando al mismo tiempo la temperatura, para la carboximetilación.

Tras completarse la reacción, la sal de metal alcalino restante puede neutralizarse con un ácido mineral u orgánico. Si es necesario, una sal inorgánica, una sal de ácido orgánico y otros como subproducto(s) pueden eliminarse lavando con metanol que contiene agua, y el resultante puede secarse, pulverizarse y clasificarse para formar la celulosa carboximetilada o su sal. Para la eliminación de subproductos, la celulosa carboximetilada puede convertirse en una forma ácida antes del lavado, y la forma ácida puede volver a una forma salina después del lavado. Ejemplos de aparatos para su uso en pulverización en seco son los molinos de impacto, tales como molinos de martillos y molinos de púas, molinos de medio, tales como molinos de bolas y molinos de torre, y molinos de chorro. Ejemplos de un aparato para su uso en pulverización húmeda incluyen aparatos tales como un homogeneizador, un molino coloidal y un molino de perlas.

<Desfibración en nanofibra>

Una celulosa carboximetilada obtenida por el método anterior puede convertirse por desfibración en una nanofibra de celulosa con un diámetro de fibra a nanoescala.

Antes de la desfibración, se prepara una dispersión de la celulosa carboximetilada obtenida por el método anterior. El medio de dispersión es preferentemente agua para facilitar su manipulación. La concentración de la celulosa carboximetilada en la dispersión en desfibrado es preferentemente del 0,01 al 10 % (p/v) en consideración de las eficiencias de desfibrado y dispersión.

El aparato para el uso en la desfibración de la celulosa carboximetilada no está particularmente limitado, y, por ejemplo, se puede usar un aparato de tipo de rotación de alta velocidad, de tipo de molino coloidal, de tipo de alta presión, de tipo molino de rodillos o de ultrasonidos. Es preferible aplicar una fuerte fuerza de cizallamiento a la dispersión de la celulosa carboximetilada en la desfibración. Particularmente, es preferible, para una desfibración eficaz, utilizar un homogeneizador húmedo de alta presión o de ultraalta presión que puede aplicar una presión de 50 MPa o más a la dispersión y pueda aplicar una fuerte fuerza de cizallamiento. Esta presión es, más preferentemente, 100 MPa o más, preferentemente 140 MPa o más. La dispersión puede someterse a, en caso necesario, un pretratamiento con aparato(s) de mezclado, agitación, emulsión y/o dispersión, tal como un mezclador de cizallamiento de alta velocidad, antes de un tratamiento de desfibración y dispersión mediante un homogeneizador de alta presión.

El homogeneizador de alta presión es un aparato que realiza la emulsión, dispersión, desfibración, pulverización y ultrarefinado con energía total de colisión de partículas, una fuerza de cizallamiento debida a la diferencia de presión, y similares sometiendo un fluido a presurización (alta presión) mediante una bomba y expulsando así el fluido a través de un hueco muy fino previsto en un conducto.

La razón por la que el método anterior puede proporcionar una nanofibra de celulosa de alta transparencia de forma económica no está clara, los presentes inventores han confirmado que el método anterior permite mantener un alto grado de cristalización de la celulosa de tipo I y, por lo tanto, permite mantener una forma fibrosa de la celulosa carboximetilada incluso con un mayor grado de sustitución carboximetilada. Se considera que un alto grado de sustitución de carboximetilo (es decir, la introducción de muchos grupos carboximetilo) manteniendo la forma fibrosa conduce a una mejora de las propiedades desfibradoras de la celulosa carboximetilada, y ésta es probablemente una de las razones por las que se obtiene una dispersión de nanofibras de alta transparencia. Sin embargo, no se excluyen motivos distintos de los anteriores.

50 Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, la presente invención se describirá más específicamente con referencia a Ejemplos y Ejemplos comparativos, pero la presente invención no se limita a los mismos. A menos que se indique lo contrario, "parte(s)" y "%" representan "parte(s) en masa" y "% en masa".

(Ejemplo 1)

A una amasadora de doble tornillo cuya velocidad de rotación se moduló a 150 rpm, se añadieron 130 partes de agua y una solución de 20 partes de hidróxido de sodio en 100 partes de agua, y se añadió pulpa de hoja (LBKP fabricada por Nippon Paper Industries Co, Ltd.) en una cantidad de 100 partes en términos de masa seca cuando se secó a 100 °C durante 60 minutos. El resultante se agitó y mezcló a 35 °C durante 80 minutos, para preparar celulosa mercerizada. Por otro lado, se añadieron 230 partes de isopropanol (IPA) y 60 partes de monocloroacetato de sodio mientras se agitaba. El resultante se agitó durante 30 minutos y la temperatura se elevó a 70 °C para permitir que se produjera una reacción de carboximetilación durante 90 minutos. La concentración de IPA en un medio de reacción en la reacción de carboximetilación fue del 50 %. Tras completarse la reacción, el resultante se sometió a neutralización hasta un pH de aproximadamente 7 con ácido acético, lavado con metanol que contiene agua, eliminación de líquidos y secado, y el producto seco resultante se pulverizó, obteniendo así una sal sódica de carboximetilcelulosa.

La sal sódica de celulosa carboximetilada resultante se dispersó en agua para formar una dispersión acuosa con un contenido sólido del 1 % (p/v). La dispersión acuosa se trató tres veces con un homogeneizador de alta presión a

140 MPa, obteniendo así una dispersión de nanofibras de celulosa carboximetilada. La transparencia y la viscosidad de la dispersión resultante, y el diámetro promedio de las fibras, la relación de aspecto, el grado de sustitución de carboximetilo y el grado de cristalización de la celulosa de tipo I de la nanofibra de celulosa se midieron de acuerdo con los métodos anteriores.

5 (Ejemplo 2)

10 Se obtuvo una sal sódica de celulosa carboximetilada del mismo modo que en el Ejemplo 1, salvo que se modificó la cantidad de IPA añadida para cambiar así la concentración de IPA en el líquido de reacción en la reacción de carboximetilación al 30 %. La sal sódica de celulosa carboximetilada resultante se desfibró del mismo modo que en el Ejemplo 1, obteniendo así una dispersión de nanofibras de celulosa carboximetilada.

(Ejemplo comparativo 1)

15 Se obtuvo una sal sódica de celulosa carboximetilada del mismo modo que en el Ejemplo 1, salvo que el disolvente para la reacción de mercerización contenía un 10 % de agua y un 90 % de IPA y, que en la reacción de carboximetilación también se utilizó un disolvente con la misma composición. La sal sódica de celulosa carboximetilada resultante se desfibró del mismo modo que en el Ejemplo 1, obteniendo así una dispersión de nanofibras de celulosa carboximetilada.

20 (Ejemplo comparativo 2)

25 Se obtuvo una sal sódica de celulosa carboximetilada de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo por lo siguiente: se usó pulpa de agujas (NBKP fabricada por Nippon Paper Industries Co., Ltd.) en una masa seca de 200 partes en lugar de la pulpa de la hoja; se añadió hidróxido sódico en una masa seca de 50 partes; se añadió agua para que el contenido sólido de la pulpa fuera del 20 % (p/v); no se añadió IPA en la reacción de carboximetilación; y se añadieron 50 partes de monocloroacetato de sodio (en términos de componente activo). La sal sódica de celulosa carboximetilada resultante se desfibró del mismo modo que en el Ejemplo 1, obteniendo así una dispersión de nanofibras de celulosa carboximetilada.

30 [Tabla 1]

	Materia prima de celulosa	Diámetro promedio de la fibra (nm)	Relación de aspecto	Grado de sustitución de carboximetilo	Grado de cristalización del tipo I	Transparencia (%)	Viscosidad (mPa·s)
Ejemplo 1	LBKP	3,2	60	0,31	66 %	96,1	3320
Ejemplo 2	LBKP	3,5	38	0,24	73 %	84,4	5350
Ejemplo comparativo 1	LBKP	3,1	39	0,29	66 %	31,5	2510
Ejemplo comparativo 2	NBKP	5,2	380	0,30	58 %	90,5	2100

35 Como se muestra en la Tabla 1, se observó que en los Ejemplos 1 y 2, en los que la mercerización y la carboximetilación se realizaron en el disolvente que contenía principalmente agua y en el disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico, respectivamente, se produjo una nanofibra de celulosa carboximetilada con un grado de cristalización de la celulosa de tipo I igual o superior al 60 %, una relación de aspecto inferior a 200 y una transparencia igual o superior al 70 %. Por otro lado, se comprobó que en el Ejemplo comparativo 1, en el que se utilizó un método convencional mediado por disolvente, la transparencia era extremadamente baja aunque la relación de aspecto era baja con un grado de cristalización de la celulosa de tipo I del 60 % o más. También se observó que en el Ejemplo comparativo 2, en el que se obtuvo un grado de sustitución de carboximetilo comparable al de los Ejemplos 1 y 2 mediante un método mediado por agua como método convencional, el grado de cristalización de la celulosa de tipo I era bajo y la relación de aspecto era significativamente alta. La nanofibra de celulosa carboximetilada de la presente invención, que tiene un grado de cristalización de la celulosa de tipo I igual o superior al 60 %, una relación de aspecto inferior a 200, un grado de sustitución de carboximetilo de 0,10 a 0,40 y una transparencia igual o superior al 70 %, es un material novedoso con características sin precedentes, y se espera que sea una nueva opción en una aplicación para la que se exige un alto grado de transparencia, una aplicación para la que se requieran propiedades tixotrópicas, y similares.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una nanofibra de celulosa carboximetilada con un grado de cristalización de la celulosa de tipo I igual o superior al 60 %, una relación de aspecto inferior a 200 y un grado de sustitución de carboximetilo de 0,10 a 0,40, y que presenta una transmitancia a la luz a una longitud de onda de 660 nm del 70 % o más cuando la nanofibra de celulosa carboximetilada se dispersa en agua para formar una dispersión acuosa con un contenido en sólidos del 1 % (p/v).
- 10 2. La nanofibra de celulosa carboximetilada de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un diámetro promedio de fibra de 3 nm a 500 nm y una relación de aspecto igual o superior a 25 e inferior a 200.
3. La nanofibra de celulosa carboximetilada de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde cuando la nanofibra de celulosa carboximetilada se dispersa en agua para formar una dispersión acuosa que tiene un contenido sólido del 1 % (p/v), la dispersión acuosa tiene una viscosidad (25 °C, 60 rpm) igual o superior a 3000 mPa-s.
- 15 4. La nanofibra de celulosa carboximetilada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene un grado de sustitución de carboximetilo de 0,20 a 0,40.
- 20 5. La nanofibra de celulosa carboximetilada de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene una estructura en la que los grupos carboximetilo están unidos a los grupos hidroxilo de la celulosa mediante enlaces éter.