

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 027 861**

51 Int. Cl.:

C08J 3/05 (2006.01)

C08B 3/14 (2006.01)

C08B 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.12.2021 PCT/FI2021/050918**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.07.2022 WO22144506**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.12.2021 E 21836590 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2025 EP 4271728**

54 Título: **Disolución continua de un derivado de celulosa**

30 Prioridad:

31.12.2020 FI 20206386

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

17.06.2025

73 Titular/es:

**INFINITED FIBER COMPANY OY (100.00%)
Tekniikantie 14
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**SIREN, SAKARI;
HARLIN, ALI y
STJERNBERG, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 3 027 861 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

Disolución continua de un derivado de celulosa

5 Campo

La presente invención se refiere a un método de disolución de un derivado de celulosa. En particular, la presente invención se refiere a un método continuo de disolución de carbamato de celulosa.

10 Antecedentes

La celulosa es el biopolímero más usado en el mundo y se aplica en diversas industrias, como la del papel y el cartón, y la textil, tanto como celulosa como en derivados de la celulosa, como el carbamato de celulosa, el acetato de celulosa, los éteres y los ésteres. Sin embargo, el uso de celulosa en estas industrias requiere la disolución de la fibra de celulosa para regenerar su estructura. La disolución de la celulosa es difícil debido a su estructura semicristalina, los fuertes enlaces de hidrógeno en las láminas de polímero y la presencia de extremos hidrófilos e hidrófobos en el polímero. Por esta razón, la celulosa requiere una modificación de su estructura mediante derivatización o una apertura de las fibras y un aumento de su reactividad.

Se conocen varios métodos de derivatización en la técnica, siendo quizás el más conocido el proceso de la viscosa, en que la celulosa se trata primero con un álcali y luego con disulfuro de carbono para producir xantato de celulosa. El proceso de la viscosa se descarta cada vez más debido a la toxicidad del disulfuro de carbono y al impacto ambiental indeseable del proceso de la viscosa. Se recurre cada vez más a otros procesos de derivatización, en particular, a aquellos que son económicos, no presentan los problemas de toxicidad ni ambientales del proceso de la viscosa y, aun así, pueden realizarse usando la infraestructura disponible, por ejemplo, en hilanderías húmedas de viscosa.

El proceso de carbamación para la producción de carbamato de celulosa es uno de estos procesos de derivatización. El carbamato de celulosa se forma mediante la reacción de celulosa con urea. Se describen métodos para producir carbamato de celulosa, por ejemplo, en las Patentes Finlandesas n.ºs 112869 y 112795. En el documento CN 106 702 516 A se divulga un método para disolver carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina que comprende mezclar el carbamato de celulosa con una solución acuosa de NaOH a una temperatura de -10 °C a 0 °C mediante agitación; añadir alúmina, agitar y mezclar; congelar a una temperatura de -5 °C a 5 °C y descongelar a temperatura ambiente.

Como se mencionó anteriormente, la celulosa o el derivado de celulosa debe disolverse para regenerar la estructura de la celulosa para su uso en diversas aplicaciones industriales. El procedimiento para disolver celulosa en álcali acuoso se basa en un método de congelación-descongelación. El disolvente se preenfía por debajo del punto de congelación del agua antes de añadir la celulosa y se mantiene frío hasta que el polímero se disuelve completamente. Se encontró que la temperatura requerida para una disolución eficiente en un proceso de congelación-descongelación estaba en la región de -30 grados Celsius para toda la mezcla de carbamato de celulosa en solución acuosa. Así, la congelación y descongelación de soluciones de polímeros a escala industrial es poco práctica tanto energéticamente como económicamente, ya que la producción de líquido de hilado a escala industrial requeriría el uso de dispositivos de congelación eficientes que no se encuentran normalmente en las plantas de producción de fibra celulósica. Tanto la congelación como la descongelación consumen energía y tiempo, y reducen la eficiencia general y la sostenibilidad del proceso.

Los métodos tradicionales de disolución, como la congelación-descongelación, a menudo provocan la separación de fases durante la fase de congelación prolongada del proceso o dificultades con el control de la temperatura durante las fases de congelación y descongelación. Esto puede dar como resultado fluctuaciones en la composición de la solución de celulosa obtenida y la aglomeración de partículas, es decir, las partículas que permanecen sin disolver se «pegan» formando agrupaciones difíciles o incluso imposibles de separar mediante el proceso de filtración posterior, y, por otro lado, la gelificación de la solución de celulosa obtenida puede ser inducida por las partículas no disueltas o por temperaturas de proceso no controladas. La hidrólisis nitrogenada se acelera simultáneamente durante la congelación y descongelación prolongadas o por las temperaturas de proceso no controladas. Los desafíos relacionados con la mitigación de residuos no disueltos se han superado parcialmente haciendo únicamente soluciones muy diluidas de celulosa o mediante la adición gradual de celulosa en procesos de mezcla por lotes. Los procesos tradicionales de congelación y descongelación o las operaciones con soluciones de celulosa diluidas generan costes inaceptables en términos económicos y de tiempo.

Resumen de la invención

Un objeto de la presente invención es superar al menos algunos de los problemas descritos anteriormente y proporcionar un método para disolver continuamente carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina para formar una solución.

El método implica mezclar carbamato de celulosa con una solución alcalina acuosa y conducir la mezcla así formada a través de la zona de mezcla de un reactor de disolución de tipo amasadora de operación continua para producir una solución de carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina. Se recupera la fase acuosa que contiene carbamato de celulosa. El paso de conducción continua de la mezcla a través de la zona de mezcla del reactor de disolución de tipo amasadora se realiza a una temperatura de 10 °C o menos.

La invención se define mediante los rasgos de las reivindicaciones independientes. Algunas realizaciones específicas se definen en las reivindicaciones dependientes. Las realizaciones de la descripción que no se abarcan en las reivindicaciones se consideran meramente ilustrativas.

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para disolver continuamente polímero de carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina para formar una solución, comprendiendo dicho método los pasos de proporcionar el polímero de carbamato de celulosa, mezclar este con una solución acuosa alcalina para formar una mezcla, conducir la mezcla a través de la zona de mezcla de un reactor de disolución de tipo amasadora de operación continua a una velocidad de mezcla de 1 rad/s a 52 rad/s (10 rpm a 500 rpm) para producir una solución de dicho polímero de carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina y recuperar la fase acuosa que contiene el polímero de carbamato de celulosa disuelto. El paso de conducir continuamente la mezcla a través de la zona de mezcla del reactor de disolución de tipo amasadora de dicho método se realiza a una temperatura de 10 grados Celsius o menos.

Mediante la invención se obtienen ventajas considerables. La presente invención proporciona un método para disolver continuamente polímero de carbamato de celulosa en una solución alcalina. El polímero de carbamato de celulosa es un derivado de celulosa lábil a los álcalis. Sorprendentemente, la presente invención ha demostrado que el polímero de carbamato de celulosa puede disolverse con una alta consistencia de celulosa para obtener un líquido de hilatura de carbamato de celulosa con una viscosidad menor que la esperada matemática y experimentalmente mediante los métodos de disolución convencionales conocidos en la técnica. Esto se demostró especialmente en el caso de la operación de disolución efectuada en condiciones de superenfriamiento.

También se ha descubierto sorprendentemente que el líquido de hilatura de carbamato de celulosa obtenido es estable durante largos periodos, incluso a temperatura ambiente. Habitualmente, los líquidos de hilado de carbamato de celulosa deben almacenarse a temperaturas reducidas para evitar la gelificación de la solución de carbamato de celulosa.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para la disolución continua de carbamato de celulosa según al menos algunas realizaciones de la presente invención.

La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para la disolución continua de carbamato de celulosa según al menos algunas realizaciones de la presente invención.

La Figura 3 es una compilación de imágenes de microscopio que muestran el impacto de la temperatura de disolución y la concentración de hidróxido de sodio en la disolución del carbamato de celulosa derivado del algodón reciclado.

La Figura 4 muestra imágenes de microscopio que indican la estabilidad de la presuspensión en un proceso de disolución de dos etapas.

La Figura 5 representa gráficamente la estabilidad de la suspensión de polímero de carbamato de celulosa en solución alcalina acuosa en términos de viscosidad en función de la tasa de cizallamiento.

Las Figuras 6A a 6C muestran micrografías de soluciones recuperadas de carbamatos de celulosa.

Las Figuras 7A a 7F muestran micrografías de soluciones de carbamatos de celulosa divulgadas en el Ejemplo 9.

Realizaciones**Definiciones**

5 En el presente contexto, los términos siguientes se definen con los siguientes significados a menos que se indique lo contrario.

Las «condiciones de baja temperatura» se refieren a temperaturas en el intervalo de 5 grados Celsius a -6.9 grados Celsius.

10 «Condiciones superenfriadas» se refiere a temperaturas menores que las que prevalecen en condiciones de baja temperatura, en particular, se refieren a temperaturas en el intervalo de -7 grados Celsius a -20 grados Celsius.

15 Pulpa química o pulpa para disolver preparada a partir de especies de madera como pino, abeto, abedul, haya, álamo temblón, arce, alerce, acacia, eucalipto, cicuta, tupelo y roble, o de materiales no madereros como fibras de tallo (paja de trigo, paja de arroz, paja de cebada, bambú, bagazo y caña). El origen de la materia prima puede ser la materia prima virgen del producto químico o pulpa para disolver o materias primas recicladas tales como papel y/o cartón reciclados que contienen pulpa química o pulpa de tipo para disolver.

20 Fibras vegetales naturales como tales o en forma de pulpa química o pulpa para disolver. El origen de las fibras vegetales naturales puede ser fibras vírgenes, textiles que contienen fibra vegetal natural o textiles que contienen fibra natural reciclada. Entre las fibras vegetales naturales se incluyen fibras de semillas como el algodón y el kapok; fibras liberianas como el cáñamo, el yute, el kenaf, el ramio, el abacá y el lino; fibras de hojas como el manila, el sisal, la piña y el plátano; y fibras de frutas como el bonote.

25 La disolución continua de carbamato de celulosa con una solución acuosa alcalina y la conducción de la mezcla de carbamato de celulosa y solución alcalina acuosa a través de la zona de mezcla de una amasadora mezcladora de operación continua a una temperatura de 10 °C o menos produce una solución de carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina con una concentración relativamente alta de carbamato de celulosa. El carbamato de celulosa se disuelve habitualmente por completo, sin dejar esencialmente ninguna partícula derivada de celulosa sin disolver, lo que garantiza una mejor filtrabilidad del líquido de hilado de carbamato de celulosa, que puede caracterizarse, por ejemplo, mediante la medición del índice de filtrabilidad (K_R). Esta mejora de la filtrabilidad es esencial técnicamente cuando el carbamato de celulosa se regenera a partir de la fase acuosa recuperada que contiene carbamato de celulosa.

30 La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para la disolución continua de carbamato de celulosa según al menos algunas realizaciones de la presente invención.

35 Se pesa el carbamato 100 de celulosa en forma sólida y se alimenta a un despulpador 10. Se añade al despulpador 10 la cantidad total de solución acuosa de hidróxido 200 de sodio necesaria para disolver el carbamato 100 de celulosa pesado. La solución 200 alcalina puede añadirse en un lote o gradualmente. 40 Se pone en marcha el despulpador 10 y se forma una mezcla 300 que comprende carbamato de celulosa en solución alcalina acuosa. La mezcla 300 se transporta a un tanque 20 de almacenamiento, equipado con un mezclador. El tanque 20 de almacenamiento puede ser un tanque de almacenamiento de cofre. Tras transportar la mezcla 300 al tanque 20 de almacenamiento, el despulpador 10 está listo para el siguiente lote de carbamato 100 de celulosa y solución acuosa de hidróxido 200 de sodio. El tanque 20 de almacenamiento tiene un volumen mayor que el del despulpador 10 y puede contener más de un lote de la mezcla 300 transportada del despulpador 10. La mezcla 300 se alimenta continuamente mediante una bomba 30 desde el tanque 20 de almacenamiento a la zona de mezcla del reactor 40 de disolución de tipo amasadora. La temperatura de la mezcla 300 se baja adecuadamente, pero se mantiene por encima del límite de solubilidad del sistema durante las etapas del proceso previas al reactor 40 de disolución. Una solución de carbamato de celulosa en solución 400 alcalina acuosa se forma continuamente en el reactor 40 de disolución y se recupera.

45 La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un proceso para la disolución continua de carbamato de celulosa según al menos algunas realizaciones de la presente invención.

50 Se pesa carbamato 100 de celulosa en forma sólida y se alimenta a un despulpador 10. Una primera porción de una solución acuosa de hidróxido 2000 de sodio requerida para la formación de una presuspensión con el carbamato 100 de celulosa pesado se añade al despulpador 10. Se pone en marcha el despulpador 10 y se forma una presuspensión 3000 que comprende carbamato de celulosa en una solución alcalina acuosa.

65

La presuspensión 3000 se transporta a un tanque 20 de almacenamiento equipado con un mezclador. Tras el transporte de la presuspensión 3000 al tanque 20 de almacenamiento, el despulpador 10 está listo para el siguiente lote de carbamato 100 de celulosa y la siguiente primera porción de una solución acuosa de hidróxido 2000 de sodio. El tanque 20 de almacenamiento tiene volumen mayor que el del despulpador 10 y puede contener más de un lote de la presuspensión 3000 transportada del despulpador 10. La presuspensión se alimenta continuamente desde el tanque 20 de almacenamiento mediante una bomba 30 a la zona de mezcla del reactor 40 de disolución de tipo amasadora. Se añade una segunda porción de solución 2200 alcalina junto con la presuspensión 3000 al reactor 40 de disolución para proporcionar la mezcla 330. Esta mezcla 330 se forma en el reactor de disolución. La temperatura de la presuspensión 3000 se mantiene por encima del límite de solubilidad del sistema durante las etapas del proceso previas al reactor 40 de disolución. Una solución de carbamato de celulosa en solución 400 alcalina acuosa se forma continuamente en el reactor 40 de disolución y se recupera.

Como se describió anteriormente, la presente tecnología se relaciona con un método para disolver carbamato de celulosa.

En general, la presente tecnología proporciona un método para disolver continuamente carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina para formar una solución, que comprende los pasos de proporcionar carbamato de celulosa; mezclar el carbamato de celulosa con una solución alcalina acuosa para formar una mezcla; producir a partir de dicha mezcla una solución de dicho carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina; y recuperar la fase acuosa que contiene carbamato de celulosa, en donde el paso de producción de la solución se realiza a una temperatura de 10 grados Celsius o menos.

En una realización, el método de disolución continua de carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina para formar una solución comprende los pasos de proporcionar carbamato de celulosa, mezclar el carbamato de celulosa con una solución alcalina acuosa para formar una mezcla, conducir la mezcla a través de la zona de mezcla de un reactor de mezcla de tipo amasadora de operación continua para producir una solución de dicho carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina, por ejemplo, líquido de hilado de carbamato de celulosa o líquido para hilar de carbamato de celulosa, y recuperar la fase acuosa que contiene carbamato de celulosa.

La etapa de conducción continua de la mezcla a través de la zona de mezcla de la amasadora mezcladora se realiza a una temperatura de 10 grados Celsius o menos y a una velocidad de mezcla de 1 rad/s a 52 rad/s (10 rpm a 500 rpm).

En otra realización, el enfriamiento tiene lugar en la zona de mezcla de la amasadora mezcladora. Así, en una realización, la mezcla se conduce a través de una zona de mezcla y enfriamiento de la amasadora mezcladora.

En una realización, el carbamato de celulosa puede ser un carbamato de celulosa producido a partir de pulpa química o para disolver preparada a partir de fibras de madera o fibras no madereras, o un carbamato de celulosa derivado de fibras vegetales naturales, como tal, o en forma de pulpa química o de tipo para disolver. También se pueden realizar realizaciones del método usando carbamato de celulosa producido a partir de mezclas de cualquiera de las diversas fibras o pulpas celulósicas descritas anteriormente. En una realización adecuada, el carbamato de celulosa se fabrica en un proceso que comprende los pasos de proporcionar una pulpa, añadir a la pulpa (u opcionalmente a la pulpa activada) una solución acuosa de urea y opcionalmente peróxido de hidrógeno para proporcionar una mezcla, trabajar mecánicamente la mezcla para proporcionar una composición homogénea, calentar la composición a una temperatura en el intervalo de 120 a 155 grados Celsius, habitualmente 135 grados Celsius durante un período en el intervalo de 2 a 4 horas para producir carbamato de celulosa, recuperar el carbamato de celulosa y opcionalmente lavar el carbamato de celulosa con agua y secar en una secadora a una temperatura menor o igual que 155 grados Celsius, preferiblemente 135 grados Celsius o menos, adecuadamente 133 grados Celsius o menos.

La mezcla formada por el carbamato de celulosa en la solución acuosa alcalina se somete a mezclado en la zona de mezcla del reactor de mezclado de tipo amasadora con bajas fuerzas de cizallamiento haciendo funcionar el mezclador con una velocidad de mezclado reducida de 1 rad/s a 52 rad/s (10 rpm a 500 rpm), adecuadamente por debajo de 26 rad/s (250 rpm), lo más adecuadamente por debajo de 10 rad/s (100 rpm), preferiblemente por debajo de 5 rad/s (50 rpm).

La mezcla con bajas fuerzas de cizallamiento permite alcanzar o conservar la temperatura objetivo. Así, el proceso de disolución, según una realización, no depende de una mezcla con altas fuerzas de cizallamiento. Un enfoque técnico habitual es mezclar a alta velocidad para obtener una solución de buena calidad. Sin embargo, en las realizaciones, la temperatura de disolución es el factor más crítico, no la velocidad de mezcla ni las altas fuerzas de cizallamiento. Cuanto más vigoroso sea el mezclado, más difícil será alcanzar o conservar bajas temperaturas de disolución. La disolución a bajas temperaturas y/o en condiciones de superenfriamiento proporciona una solución de carbamato de celulosa de una calidad

adecuada para el proceso de hilatura. Por ejemplo, en una realización, la solución recuperada se somete a un proceso de hilatura, por ejemplo, un proceso de hilatura en húmedo para hilar fibras de carbamato de celulosa.

5 La mezcla de polímero de carbamato de celulosa y solución alcalina se puede formar de varias maneras, adaptándose cada manera de formar la mezcla a la solución alcalina o las soluciones alcalinas particulares y al carbamato de celulosa o los carbamatos de celulosa particulares que forman la mezcla.

10 En una realización específica, también denominada método de un solo paso, el carbamato de celulosa se mezcla primero con la solución alcalina, y la mezcla obtenida así se alimenta a la zona de mezcla del reactor de disolución de tipo amasadora de operación continua.

15 En una realización, el preenfriamiento se consigue en una primera amasadora, con lo que se puede obtener una disolución parcial, paso después del cual la mezcla se transfiere a una segunda amasadora en donde el material se disuelve, habitualmente de manera completa o esencialmente completa.

20 La mezcla del carbamato de celulosa con la solución alcalina para proporcionar una composición que se corresponda con la composición química final objetivo para el líquido de hilado de carbamato de celulosa que se va a recuperar, antes de alimentar la mezcla en la zona de mezcla del reactor de disolución de tipo amasadora de operación continua, permite un control preciso de la composición química del líquido de hilado de carbamato de celulosa obtenido. Adicionalmente, la manipulación de la suspensión (p. ej., el bombeo de la mezcla) es técnicamente más sencilla gracias a su menor viscosidad y consistencia en la suspensión preparada para la composición final.

25 La mezcla del carbamato de celulosa con la solución alcalina, correspondiente a la composición química objetivo final establecida para el líquido de hilado de carbamato de celulosa que se va a recuperar, se puede hacer en un reactor de mezcla, por ejemplo, en el despulpador o en otro tipo de homogeneizador o en un reactor adecuado, por ejemplo, en el reactor de tipo xantador o en un reactor adecuado conectado a un homogeneizador en lotes mediante el ajuste directo o gradual del hidróxido de sodio y/o la
30 concentración de óxido de zinc en una presuspensión y con el fin de afectar las propiedades de hinchamiento del derivado de carbamato de celulosa antes de añadir el resto de álcali y/u óxido de zinc que contiene álcali y agua para alcanzar la composición objetivo final.

35 La temperatura de la suspensión en cada etapa de suspensión se puede controlar, por ejemplo, mediante soluciones preenfriadas y/o mediante enfriamiento externo del despulpador u otro tipo de homogeneizador o reactor de mezcla.

40 En una realización particular, que puede referirse método de dos pasos, el carbamato de celulosa se mezcla primero con una primera porción de la solución alcalina o la solución alcalina que contiene óxido de zinc, y la presuspensión así obtenida se alimenta a la zona de mezcla del reactor de disolución de tipo amasadora de operación continua y una segunda porción de la solución alcalina o la solución alcalina que contiene óxido de zinc se alimenta a la zona de mezcla del reactor de disolución de tipo amasadora de operación continua.

45 La alimentación de una presuspensión de carbamato de celulosa, que incluye una primera porción de la solución alcalina, en la zona de mezcla de la amasadora de operación continua y la alimentación por separado de la segunda porción de solución alcalina en dicha zona de mezcla de la amasadora de operación continua, permite preenfriar la presuspensión, que incluye ambas porciones de solución alcalina, por separado a una temperatura específica según su composición química, antes de añadirlas a la zona de mezcla del reactor de disolución de tipo amasadora. Además, es posible mezclar la
50 presuspensión con una segunda porción de solución alcalina en un homogeneizador antes de alimentar la mezcla así obtenida a la amasadora.

55 La presuspensión, es decir, la suspensión con un contenido de hidróxido de sodio por debajo del límite de disolución del sistema, por ejemplo, una presuspensión con un contenido de hidróxido de sodio de aproximadamente el 2 % al 6 %, por ejemplo, aproximadamente el 3 % o el 4 % en peso, se puede enfriar cerca del punto de congelación de la mezcla sin iniciar la disolución del carbamato de celulosa. El hidróxido de sodio o la combinación de hidróxido de sodio y óxido de zinc bajan el punto de congelación de su solución acuosa. El carbamato de celulosa eleva el punto de congelación de su solución acuosa alcalina, así, el punto de congelación es mayor que -6 grados Celsius si el contenido de carbamato de
60 celulosa en la presuspensión es mayor que el 6 % en peso. Por ejemplo, una presuspensión con un contenido de hidróxido de sodio del 3 % en peso y un contenido de carbamato de celulosa del 6 % en peso se puede enfriar hasta -6 grados Celsius sin congelar la mezcla ni iniciar la disolución del carbamato de celulosa.

65

En la segunda porción de la solución alcalina, el hidróxido de sodio o la combinación de hidróxido de sodio y óxido de zinc baja el punto de congelación de la fase acuosa, lo que permite preenfriar esta segunda porción de solución alcalina a una temperatura de entre -30 y -20 grados Celsius. Además, esto permite ajustar las concentraciones de elementos alcalinos (p. ej., hidróxido de sodio y/u óxido de zinc) en la presuspensión, lo que tiene impacto en las propiedades de hinchamiento del derivado de celulosa, además del punto de congelación de la presuspensión y el límite de solubilidad. La concentración de álcali en la presuspensión está relacionada con la temperatura a la que se inicia la disolución del derivado de celulosa. Cuanto mayor sea la concentración de álcali en la presuspensión, mayor será la temperatura al iniciarse la disolución del derivado de celulosa; de manera similar, cuanto menor sea la concentración de álcali en la presuspensión, menor será la temperatura al iniciarse la disolución. Esto permite optimizar el hinchamiento del derivado de celulosa y la temperatura de alimentación de la presuspensión.

Preferiblemente, la presuspensión y la segunda porción de solución alcalina se alimentan simultáneamente en la zona de mezcla de la amasadora de operación continua. La composición química de la presuspensión determina la composición química de la segunda porción de la solución alcalina. Un objeto de la optimización de la temperatura y la concentración de álcali de la presuspensión es evitar que se inicie la disolución antes de la zona de mezcla del reactor de disolución para evitar la contaminación del sistema de manipulación de la presuspensión por la solución de carbamato de celulosa de alta viscosidad.

La disolución se realiza en condiciones de baja temperatura o en condiciones de superenfriamiento.

«Condiciones de baja temperatura» se refiere a temperaturas en el intervalo de 5 °C a -6.9 °C o superiores. Así, en una realización, la temperatura de la zona de mezcla se encuentra en el intervalo de 5 °C a -6.9 °C. En una realización particular, la temperatura de la zona de mezcla es de aproximadamente 0 °C. Las temperaturas cercanas a 0 °C, como las del intervalo de 5 °C a -6.9 °C, son particularmente adecuadas para carbamatos de celulosa formados a partir de pulpa química o pulpa para disolver preparada a partir de fibras de madera o fibras no madereras, como la pulpa para disolver comercial a base de madera, la pulpa para disolver a base de paja no maderera o la pulpa de tipo para disolver preparada a partir de corrientes de desechos de papel y/o cartón reciclados.

«Condiciones de superenfriamiento» quiere decir temperaturas de -7 °C o menos, pero no menores que -20 °C. En otra realización, la temperatura de la zona de mezcla es de -7 °C o menos. Las temperaturas en la zona de mezcla menores que -7 °C, habitualmente en el intervalo de -7 °C a -20 °C, son particularmente adecuadas para los carbamatos de celulosa formados a partir de pulpa química o de tipo para disolver que contiene fibras vegetales naturales, como cáñamo, yute o algodón, o se deriva de estas, o materiales de partida a base de algodón ya sea en su forma virgen o a partir de materias primas recicladas, como textiles reciclados.

En una realización preferida, la disolución se realiza a una temperatura de cerca de -15 a cerca de -20 grados Celsius.

Como se explicará en algunas realizaciones, la mezcla de fluido alcalino y carbamato de celulosa puede enfriarse poniéndola en contacto con una superficie fría. Generalmente, se prefiere que dicho contacto consiga enfriar la mezcla esencialmente a la temperatura de la superficie fría.

Así, en una realización, el carbamato de celulosa se fabrica a partir de celulosa que tiene fibras madereras y/o no madereras en forma de pulpa de tipo para disolver.

En una realización adicional, el carbamato de celulosa se fabrica a partir de celulosa que tiene fibras vegetales naturales tales como algodón en forma de pulpa de tipo para disolver.

En otra realización, el carbamato de celulosa es una mezcla de carbamatos de celulosa fabricados a partir de celulosa con fibras madereras y/o no madereras, como la paja, en forma de pulpa para disolver, y celulosa con fibras vegetales naturales, como el algodón, en forma de pulpa de tipo para disolver. En esta realización, la temperatura preferida en la zona de mezcla es de aproximadamente -7 °C o menores.

En una realización adicional, el material derivado de fibras de madera, tal como pulpa maderera para disolver, y/o material derivado de fibras no madereras, tal como pulpa para disolver a base de paja, se disuelven a baja temperatura y el material derivado de fibras de plantas naturales, tal como pulpa de tipo para disolver derivada del algodón, se disuelve en condiciones de superenfriamiento y los líquidos de hilado de carbamato obtenidos por separado se mezclan después del proceso de disolución.

Los materiales antes mencionados, que pueden disolverse en condiciones de baja temperatura, también pueden disolverse en condiciones de superenfriamiento.

ES 3 027 861 T3

5 Se prefiere proporcionar carbamato de celulosa con un grado de sustitución dentro de un intervalo predeterminado, adecuado para su aplicación en ciertas realizaciones. El grado de sustitución (GS) del polímero de carbamato de celulosa determina, al menos en parte, las condiciones físicas y químicas en que el carbamato de celulosa se puede disolver en solución alcalina acuosa. Esto también determina, al menos en parte, la concentración de la solución en relación con la parte celulósica que puede formarse del carbamato de celulosa.

10 En una realización, el carbamato de celulosa proporcionado presenta un grado de sustitución (GS) de 0.1 a 0.3, en particular, de aproximadamente 0.25 o menos. Tras la disolución, el GS del carbamato de celulosa disminuye ligeramente. El grado de sustitución del carbamato de celulosa se determina mediante la determinación del contenido total de nitrógeno según la norma SFS 5505:1988. El valor de 0.24 del grado de sustitución corresponde a un contenido total de nitrógeno del 2.0 % por fracción absoluta seca insoluble en agua del carbamato de celulosa.

15 Se prefiere proporcionar carbamato de celulosa con un grado de polimerización dentro de un intervalo predeterminado, adecuado para su aplicación en ciertas realizaciones. El grado de polimerización (GP) del polímero de carbamato de celulosa determina, al menos parcialmente, la viscosidad de la solución acuosa del líquido de hilado de carbamato de celulosa recuperado. El grado de polimerización del polímero de carbamato de celulosa puede determinarse mediante la determinación de la viscosidad intrínseca según la norma ISO 5351.

20 En una realización, el carbamato de celulosa proporcionado tiene un grado de polimerización (GP) de GP 200 a GP 400, en particular, aproximadamente GP 220 o mayor. El grado de polimerización GP 250 corresponde a una viscosidad intrínseca de 197 ml/g. La mezcla del líquido de hilado de carbamato de celulosa (p. ej., mezcla de carbamato de celulosa, álcali, agua y posibles aditivos a base de surfactantes como polietilenglicoles (PEG), polioxietilenglicoles de alquilamina o arilamina, etoxilatos de alcohol y éteres de alcoholes grasos) contiene carbamato de celulosa. En una realización, la mezcla de carbamato de celulosa contiene entre el 6 % y el 10 % en peso (en la mezcla de carbamato de celulosa y álcali acuoso en la zona de mezcla o en el líquido de hilado de carbamato de celulosa recuperado del reactor de disolución). En otra realización, la mezcla de líquido de hilado de carbamato de celulosa contiene entre el 6 % y el 8 % en peso de carbamato de celulosa, que es el contenido habitual de carbamato de celulosa obtenido a baja temperatura o en condiciones de superenfriamiento. En otra realización, la mezcla de líquido de hilado de carbamato de celulosa tiene un contenido de carbamato de celulosa del 8 % al 10 % en peso, que es el contenido de carbamato de celulosa preferido en condiciones de superenfriamiento.

35 En una realización, la solución alcalina acuosa, por ejemplo, líquido de hilado de carbamato de celulosa, contiene del 5 % al 10 % de NaOH en peso. En otra realización, la solución alcalina acuosa contiene del 6 % al 8 % de NaOH en peso, por ejemplo, en la mezcla de carbamato de celulosa y álcali acuoso en la zona de mezcla o en el líquido de hilado de carbamato de celulosa recuperado del reactor de disolución. En una realización particular, la solución alcalina acuosa contiene del 5 % al 7 % de NaOH. Esta es la cantidad preferida de NaOH en la solución alcalina cuando se aplican condiciones de superenfriamiento.

40 En las realizaciones, la proporción de carbamato de celulosa a NaOH puede ser importante para asegurar la disolución total del carbamato de celulosa. En una realización, la mezcla tiene una proporción de carbamato de celulosa a NaOH del 6 % al 10 % en peso a del 5 % al 10 % en peso. En una realización particular, la mezcla tiene una proporción de carbamato de celulosa a NaOH del 8 % al 10 % a del 5 % al 7 %, que es la proporción preferida en condiciones de superenfriamiento.

45 En las realizaciones, la tasa de reacción real no depende del tiempo, sino de la temperatura. En condiciones de baja temperatura o superenfriamiento, la masa total debe alcanzar una temperatura objetivo. En una realización, la temperatura objetivo es la temperatura de salida de la zona de mezcla de la amasadora de disolución y depende de la composición química (proporción de carbamato de celulosa a NaOH) y la base del material de partida (fibras madereras y no madereras, fibras vegetales naturales o su mezcla). En otra realización, el tiempo de residencia en la zona de mezcla depende, al menos, de las siguientes propiedades: propiedades mecánicas y estructura mecánica del reactor de tipo amasadora, propiedades de intercambio térmico de las superficies en la zona de mezcla y enfriamiento, energía térmica liberada en el sistema durante la mezcla, potencia de enfriamiento de un sistema de enfriamiento externo, temperatura de alimentación de la mezcla o temperatura de alimentación de la presuspensión y la solución alcalina.

50 En una realización, el tiempo de residencia es de aproximadamente 1 minuto a 10 horas, por ejemplo, de 2 minutos a 2 horas, en particular, de 2 a 60 minutos o de 2 a 30 minutos.

65

En una realización se inhibe la hidrólisis alcalina de los grupos carbamato, preferiblemente se previene durante el proceso de disolución.

5 En otra realización, el método comprende el paso adicional de adición de óxido de zinc a la mezcla. El óxido de zinc puede añadirse al carbamato de celulosa, a la solución acuosa alcalina o a la mezcla de carbamato de celulosa y solución acuosa alcalina. Habitualmente, el óxido de zinc se disuelve en una solución acuosa alcalina antes de su uso como lejía disolvente para el carbamato de celulosa proporcionado. En una realización, la adición de óxido de zinc puede mejorar parcialmente la disolución y la filtrabilidad de las soluciones y prolongar parcialmente el tiempo de almacenamiento antes del inicio
10 de la gelificación, también tiene impacto en la viscosidad de la solución de carbamato de celulosa y en el rendimiento de tenacidad de las fibras de carbamato de celulosa hilada en húmedo obtenidas. En una realización, la mezcla tiene un contenido de óxido de zinc del 0.1 % al 1.5 % en peso de la mezcla. En una realización, la mezcla se define, al menos en parte, por la proporción de carbamato de celulosa a óxido de zinc. Así, en una realización, el carbamato de celulosa tiene una proporción de carbamato de celulosa a ZnO del 6 % al 10 % a del 0.1 % al 1.5 %, lo que significa entre 0.01 y 0.25 toneladas de ZnO por 1 tonelada de carbamato
15 de celulosa.

En una realización, se proporciona un método para disolver continuamente carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina para formar una solución, que comprende los pasos de proporcionar carbamato de celulosa mediante carbamación de material de partida de algodón; mezclar el carbamato de celulosa con una solución alcalina acuosa para formar una mezcla; producir una solución del carbamato de celulosa en la fase acuosa alcalina; y recuperar la fase acuosa que contiene carbamato de celulosa, en donde el paso de producción de la solución se realiza conduciendo la mezcla a través de una zona de mezcla de un reactor de disolución de tipo amasadora de operación continua a una
20 velocidad de mezcla de 1 rad/s a 52 rad/s (10 rpm a 500 rpm) a una temperatura de -7 °C o menos.

En una realización, se proporciona un método adicional para disolver continuamente carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina para formar una solución, que comprende los pasos de proporcionar carbamato de celulosa; mezclar el carbamato de celulosa con una solución alcalina acuosa para formar una mezcla; producir una solución del carbamato de celulosa en la fase acuosa alcalina; y recuperar la fase acuosa que contiene carbamato de celulosa, en donde el paso de producción de la solución se realiza conduciendo la mezcla a través de una zona de mezcla de un reactor de disolución de tipo amasadora de operación continua a una velocidad de mezcla de 1 rad/s a 52 rad/s (10 rpm a 500 rpm) a una temperatura de 10 °C o menos, el carbamato de celulosa se mezcla primero con una
30 primera porción de la solución alcalina para producir una presuspensión, y la presuspensión así obtenida se alimenta a la zona de mezcla, y en donde una segunda porción de la solución alcalina se alimenta por separado a la zona de mezcla, manteniéndose la presuspensión en la zona de mezcla a una temperatura de -1 °C a -6 °C antes de que la segunda porción se alimente a la zona de mezcla.

40 En una realización, la disolución del carbamato de celulosa de la pulpa para disolver se consigue a temperaturas mayores que las generalmente aplicables al carbamato de algodón (-15 °C a -20 °C).

En una realización, la presuspensión se enfría a una temperatura de 0 a -6 grados Celsius, por ejemplo, de -1 a -6 grados Celsius, o de -2 a -6 grados Celsius. En una realización, la segunda porción de la solución alcalina se enfría a una temperatura de -7 a -30 grados Celsius.
45

La disolución a baja temperatura y/o en condiciones de superenfriamiento proporciona una solución de carbamato de celulosa con una calidad adecuada para los procesos de hilatura. El carbamato de celulosa puede disolverse en una alta consistencia de celulosa para obtener un líquido de hilatura de carbamato de celulosa con una viscosidad menor que la esperada matemática y experimentalmente al disolverla con un método convencional. Habitualmente, la viscosidad del líquido de hilado de carbamato de celulosa con un contenido de carbamato de celulosa (GP de 250 y GS del 0.2 %) del 8.5 %, un contenido de NaOH del 6.5 % y un contenido de ZnO del 1.3 %, recuperado tras la disolución y el templado posterior a +20 °C mediante el método convencional es mayor que 15 Pas. El líquido de hilatura de carbamato de celulosa técnicamente
50 adecuado preferiblemente tiene una viscosidad menor que 15 Pas. La viscosidad del líquido de hilatura de carbamato de celulosa, según las realizaciones, es preferiblemente <15 Pas. La viscosidad del líquido de hilatura de carbamato de celulosa se mide mediante el método de viscosidad de caída de bola a 20 °C. Adicionalmente, el presente método proporciona un líquido de hilatura de celulosa estable durante largos periodos, incluso a temperatura ambiente.

60 Habitualmente, la temperatura de la mezcla se mantiene a la temperatura objetivo durante 1 minuto a 30 minutos, por ejemplo, 3 a 15 minutos.

A continuación, se ilustrarán realizaciones mediante los siguientes ejemplos.
65

Ejemplos

Los ejemplos relacionados con el proceso por lotes deben considerarse como ejemplos comparativos o de referencia.

5

Ejemplo 1. Disolución continua de carbamato de celulosa mediante un método de un solo paso en condiciones de superenfriamiento a partir de carbamato de celulosa derivado del algodón reciclado

10

El polímero de carbamato de celulosa se proporcionó mediante un proceso de carbamación realizado como se describe en las Patentes Finlandesas n.ºs 112869 y 112795, y en las Solicitudes de Patente Finlandesas n.ºs 20175376 y 20195717 y la Solicitud de Patente Internacional PCT/FI2020/050560.

15

Se formó una mezcla de polímero de carbamato de celulosa y solución alcalina acuosa como sigue: una cantidad de carbamato de celulosa con el grado de polimerización (GP) de GP 250 (determinado como viscosidad intrínseca según ISO 5351) correspondiente a 850 g de sustancia seca absoluta con un grado de sustitución (GS) de 0.22 (determinado como contenido total de nitrógeno según SFS 5505:1988) con 9150 g de solución alcalina acuosa que contenía 650 g de hidróxido de sodio, 110 g de óxido de zinc y 8390 g de agua, y se agitó durante 40 minutos a temperatura ambiente de aproximadamente 20 grados Celsius en un homogeneizador a una velocidad de mezcla de 73 rad/s (700 rpm).

20

Se usó un modelo de extrusora de dos tornillos Berstroff ZE 25x49.5 como reactor de disolución de tipo amasadora. Su zona de enfriamiento y mezcla constaba de 12 cilindros separados en serie. Las paredes de cada cilindro se enfriaron a la temperatura deseada mediante un circuito refrigerante de etilenglicol usando un sistema de enfriamiento externo. Para una operación de disolución continua, la zona de mezcla se preenfrió a -20 °C. La extrusora de dos tornillos estaba equipada con un embudo y la mezcla de polímero de carbamato de celulosa en solución alcalina acuosa se alimentó a la zona de mezcla preenfriada, conservando la temperatura mediante el sistema de enfriamiento externo. La tasa de alimentación se ajustó a un valor de 3.9 kg/h a 4.0 kg/h ajustando la velocidad de rotación de los tornillos a 1.7 rad/s (16 rpm), con un par del 50 % al 53 % y un consumo de potencia del motor de 415 W.

25

30

La mezcla de polímero de carbamato de celulosa en solución alcalina acuosa se alimentó continuamente al sistema durante 140 min y se recuperó la solución de carbonato de celulosa en solución acuosa alcalina a una tasa de 3.9 kg/h a 4.0 kg/h. El tiempo de residencia de la mezcla en la zona de mezcla fue de 6 min ± 0.5 min. La temperatura de la solución recuperada se situó entre -15.3 °C y -17.5 °C a la salida de la zona de mezcla de la extrusora. La solución recuperada se templó inmediatamente a la temperatura de +10 °C.

35

40

Se tomó una muestra de la solución recuperada de carbamato de celulosa y se caracterizó con los siguientes resultados: el contenido de carbamato de celulosa en la solución de carbamato de celulosa recuperada fue del 8.5 %, el contenido de hidróxido de sodio fue del 6.5 %, el contenido de óxido de zinc fue del 1.1 %, la viscosidad de caída de bola medida a +20 grados Celsius fue de 8.7 Pas y el índice de filtrabilidad (K_R) fue de 0.30 medido a +20 grados Celsius.

45

50

Para la hilatura en húmedo de fibra de carbamato de celulosa, la segunda parte de la solución de carbamato, correspondiente a la composición caracterizada, se filtró a través de un medio filtrante de 10 µm y se desaireó a +10 °C durante 12 horas. La hilatura en húmedo del líquido de hilado de carbamato de celulosa filtrado y desaireado se realizó usando un baño de hilado optimizado para el proceso de carbamato de celulosa que contenía, por ejemplo, sulfato de sodio y ácido sulfúrico libre. La tensión de estiramiento godet aplicada en el muestreo de fibra fue del 68 % al 71 % con las condiciones de estiramiento en baño caliente. El título de filamento obtenido fue de 1.3 dtex. La tenacidad a la rotura de la fibra, medida en las muestras de filamento, fue >20 cN/tex (SFS-EN ISO 5079).

55

Ejemplo 2. Disolución continua de carbamato de celulosa mediante un método de dos pasos en condiciones de superenfriamiento a partir de carbamato de celulosa derivado del algodón reciclado

60

El polímero de carbamato de celulosa se proporcionó mediante un proceso de carbamación realizado como se describe en las Patentes Finlandesas n.ºs 112869, 112795, y en las Solicitudes de Patente Finlandesas n.ºs 20175376 y 20195717 y en la Solicitud de Patente Internacional PCT/FI2020/050560.

65

La presuspensión, es decir, la mezcla de polímero de carbamato de celulosa y solución alcalina acuosa se formó como sigue: una cantidad de carbamato de celulosa con el grado de polimerización (GP) de GP 333 (determinado como una viscosidad intrínseca según ISO 5351) correspondiente a 3840 g de sustancia seca absoluta con un grado de sustitución (GS) de 0.24 (determinado como un contenido total de nitrógeno según SFS 5505:1988) se mezcló con la primera porción de 46 076 g de solución alcalina acuosa que contenía 1497 g de hidróxido de sodio, 508 g de óxido de zinc y 44 071 g de agua en un homogeneizador durante 30 minutos equipado con una cámara de enfriamiento. La presuspensión se enfrió y se templó a

una temperatura de +0.6 grados Celsius y se dejó mezclar suavemente para evitar la separación de fases. El contenido de carbamato de celulosa en la presuspensión fue del 7.7 % en peso, el de hidróxido de sodio del 3.0 % en peso y el de óxido de zinc del 1.0 % en peso. La segunda porción de solución alcalina acuosa se preparó por separado y se enfrió a -16.3 °C. Esta solución contenía 3620 g de hidróxido de sodio, 324 g de óxido de zinc y 10 141 g de agua, así el contenido de hidróxido de sodio fue del 25.7 % en peso y el de óxido de zinc del 2.30 % en peso.

Un tipo de amasadora, modelo LIST Technology, con una cámara de disolución con camisa de enfriamiento de 14 litros, dos ejes corrotativos con control de temperatura y un tornillo de descarga que permite la operación en modo continuo sirvió como reactor de disolución de tipo amasadora. El refrigerante de etilenglicol se enfrió a -10 °C mediante una máquina de enfriamiento externo y fluyó a través de la camisa del reactor de disolución y sus ejes. El carbamato de celulosa, suspendido en la primera y la segunda porción de solución alcalina acuosa, se alimentó de forma continua y por separado, a tasas predeterminadas, a la zona de mezcla y enfriamiento del reactor de disolución usando dos cámaras peristálticas separadas. La tasa de alimentación de la presuspensión se fijó en 22.62 kg/h y de la segunda porción en 6.39 kg/h.

La operación en modo continuo incluyó los siguientes pasos: primero, la amasadora se llenó al nivel de llenado deseado del 80 % durante el tiempo de residencia predeterminado de 25 minutos, a continuación se encendió el tornillo de descarga y se ajustó su velocidad para conservar el nivel de llenado. Se dejó que la reacción se estabilizara durante el período igual al tiempo de residencia con alimentación y descarga constantes, donde después se inició la recogida de la solución de carbamato de celulosa con una tasa de 29.0 kg/h. La velocidad de los ejes de rotación fue de 2 rad/s (20 rpm). La recogida fue posible siempre que la alimentación fuera estable. El cambio de uno o más de los parámetros durante el proceso de disolución continua requiere un período de estabilización igual al tiempo de residencia para recoger un producto representativo. La temperatura de la solución recuperada fue de -7.9 grados Celsius a la salida de la zona de mezcla del reactor de disolución.

Se tomó una muestra de la solución recuperada de carbamato de celulosa y se caracterizó con los siguientes resultados: el contenido de carbamato de celulosa en la solución de carbamato de celulosa recuperada fue del 6.2 %, el contenido de hidróxido de sodio fue del 8.1 %, el contenido de óxido de zinc fue del 1.3 %, la viscosidad de caída de bola medida a +20 grados Celsius fue de 3.3 Pas y el índice de filtrabilidad (K_R) fue de 1.49 medido a +20 grados Celsius.

Ejemplo 3. Disolución de carbamato de celulosa en lotes mediante un método de dos pasos en condiciones de baja temperatura a partir de la disolución de carbamato de celulosa derivado de pulpa de madera (pino: abeto)

El polímero de carbamato de celulosa se proporcionó mediante un proceso de carbamación realizado como se describe en las Patentes Finlandesas n.ºs 112869, 112795 y en la Solicitud de Patente Internacional PCT/FI2020/050560.

Se formó una presuspensión, es decir, una mezcla de polímero de carbamato de celulosa y solución alcalina acuosa como sigue: una cantidad de carbamato de celulosa con un grado de polimerización (GP) de 270 (determinado como viscosidad intrínseca según ISO 5351) correspondiente a 29.3 kg de sustancia seca absoluta con un grado de sustitución (GS) de 0.17 (determinado como contenido total de nitrógeno según SFS 5505:1988) se mezcló con la primera porción de 310.2 kg de solución alcalina acuosa que contenía 10.3 kg de hidróxido de sodio, 1.92 kg de óxido de zinc y 300 kg de agua en un reactor tanque de disolución por lotes de 500 l equipado con una camisa de enfriamiento y unidades de mezcla de hélice, configurado en dos etapas. Así, la concentración de hidróxido de sodio en la presuspensión fue del 3.0 % en peso, la concentración de óxido de zinc del 0.57 % en peso y el contenido de carbamato de celulosa del 8.6 % en peso. El refrigerante de etilenglicol se enfrió a -9 °C mediante una máquina de enfriamiento separada y se hizo fluir a través de la camisa del tanque del reactor de disolución. La solución alcalina acuosa se preenfrió a -2.9 °C antes de mezclarla con el polímero de carbamato de celulosa en el tanque del reactor de disolución, la presuspensión obtenida se templó a una temperatura de entre -1 °C y -2 °C mediante mezcla a aproximadamente 26 rad/s (250 rpm) y se dejó mezclar suavemente para evitar la separación de fases.

Una segunda porción de solución alcalina acuosa se preparó por separado y se enfrió a -18 grados Celsius. La cantidad total de la solución de la segunda porción fue de 108 kg que contenía 25.7 kg de hidróxido de sodio, 3.9 kg de óxido de zinc y 78.4 kg de agua, es decir, la concentración de hidróxido de sodio fue del 23.8 % en peso y la concentración de óxido de zinc fue del 3.64 % en peso. La segunda porción de solución alcalina acuosa se añadió al tanque del reactor de disolución mezclando continuamente con la presuspensión a una velocidad de mezcla de 39 rad/s (375 rpm). La temperatura de la solución obtenida de carbamato de celulosa en solución alcalina acuosa fue de -4.5 grados Celsius al comienzo de la mezcla de dos porciones juntas, la temperatura de la solución se elevó a 0 grados Celsius durante la mezcla prolongada. La solución obtenida se recuperó a la temperatura de 0 grados Celsius. La

calidad objetivo de líquido de hilado de celulosa se obtuvo después de 15 minutos de la adición de la segunda porción de solución alcalina.

5 Se tomó una muestra de la solución recuperada de carbamato de celulosa y se caracterizó con los siguientes resultados: el contenido de carbamato de celulosa en la solución de carbamato de celulosa recuperada fue del 6.5 %, el contenido de hidróxido de sodio fue del 8.0 %, el contenido de óxido de zinc fue del 1.3 %, la viscosidad de caída de bola medida a +20 grados Celsius fue de 2.5 Pas y el índice de filtrabilidad (K_R) fue de 3.4 medido a +20 grados Celsius.

10 Para la hilatura en húmedo de fibra de carbamato de celulosa, la solución de carbamato de celulosa correspondiente a la composición caracterizada se filtró posteriormente usando un proceso de filtración por contraflujo de dos etapas, usando un medio filtrante de 15 μm en la segunda etapa de filtración. La hilatura en húmedo del líquido de hilado de carbamato de celulosa filtrado y desaireado se realizó usando un baño de hilado optimizado para el proceso de carbamato de celulosa que contenía, por ejemplo, sulfato de sodio y ácido sulfúrico libre. La tensión de estiramiento godet aplicada en el muestreo de fibra fue del 15 72 % al 78 % en condiciones de estiramiento en baño caliente. El título del filamento obtenido fue de 1.3 dtex. La tenacidad a la rotura de la fibra, medida en las muestras de filamento, fue >20 cN/tex (SFS-EN ISO 5079).

20 Ejemplo 4. Disolución de solución de carbamato de celulosa en lotes mediante un método de dos pasos en condiciones de temperatura superenfriada a partir de carbamato de celulosa derivado de algodón reciclado

El polímero de carbamato de celulosa se proporcionó mediante un proceso de carbamación realizado como se describe en las Patentes Finlandesas n.ºs 112869, 112795, y en las Solicitudes de Patente Finlandesas n.ºs 20175376 y 20195717 y en la Solicitud de Patente Internacional PCT/FI2020/050560.

25 La presuspensión, es decir, la mezcla de polímero de carbamato de celulosa y solución alcalina acuosa, se formó como sigue: una cantidad de carbamato de celulosa con un grado de polimerización (GP) de 265 (determinado como viscosidad intrínseca según ISO 5351) correspondiente a 27 kg de sustancia seca absoluta con un grado de sustitución (GS) de 0.19 (determinado como contenido total de nitrógeno según SFS 5505:1988) se mezcló con la primera porción de 285 kg de solución alcalina acuosa que contenía 30 9.45 kg de hidróxido de sodio, 3.27 kg de óxido de zinc y 276 kg de agua en un tanque de reactor de disolución de 500 l equipado con una camisa de enfriamiento y unidades de mezcla de hélice configuradas en dos etapas. Así, la concentración de hidróxido de sodio en la presuspensión fue del 3.0 % en peso, la concentración de óxido de zinc fue del 1.0 % en peso y el contenido de carbamato de celulosa fue del 8.7 35 % en peso. El refrigerante de etilenglicol se enfrió a -9 °C mediante una máquina de enfriamiento separada y se hizo fluir a través de la camisa del tanque del reactor de disolución. La solución alcalina acuosa se preenfrió a -2.5 °C antes de mezclarla con el polímero de carbamato de celulosa en el tanque del reactor de disolución, la presuspensión obtenida se templó a aproximadamente -2 °C mediante agitación pulsada a 39 rad/s (375 rpm) durante 10 segundos, tras reposar sin mezclar tras periodos de 10 minutos de 40 enfriamiento.

Se preparó por separado una segunda porción de solución alcalina acuosa y se enfrió a -26.6 °C. La cantidad total de la segunda porción fue de 135 kg, que contenían 26.4 kg de hidróxido de sodio, 2.6 kg de óxido de zinc y 106 kg de agua, es decir, la concentración de hidróxido de sodio fue del 19.7 % en peso y la concentración de óxido de zinc fue del 1.9 % en peso. La segunda porción de solución alcalina acuosa se añadió al tanque del reactor de disolución mediante mezcla continua con la presuspensión a una velocidad de mezcla de 39 45 rad/s (375 rpm). La solución obtenida se recuperó a una temperatura de -7.5 °C. La calidad de líquido de hilado de celulosa objetivo se obtuvo 15 minutos después de la adición de la segunda porción de solución alcalina.

50 Se tomó una muestra de la solución recuperada de carbamato de celulosa y se caracterizó con los siguientes resultados: el contenido de carbamato de celulosa en la solución de carbamato de celulosa recuperada fue del 6.0 %, el contenido de hidróxido de sodio fue del 8.0 %, el contenido de óxido de zinc fue del 1.3 %, la viscosidad de caída de bola medida a +20 grados Celsius fue de 1.9 Pas y el índice de filtrabilidad (K_R) fue de 2.3 medido a +20 grados Celsius.

55 Para la hilatura en húmedo de fibra de carbamato de celulosa, la solución de carbamato de celulosa correspondiente a la composición caracterizada se filtró posteriormente usando un proceso de filtración por contraflujo de dos etapas, usando un medio filtrante de 15 μm en la segunda etapa de filtración. La hilatura en húmedo del líquido de hilado de carbamato de celulosa filtrado y desaireado se realizó usando un baño de hilado optimizado para el proceso de carbamato de celulosa que contenía, por ejemplo, sulfato de sodio y ácido sulfúrico libre. La tensión de estiramiento godet aplicada en el muestreo de fibra fue del 60 80 % al 88 % en condiciones de estiramiento en baño caliente. El título de filamento obtenido fue de 1.3 dtex. La tenacidad de la fibra a la rotura medida a partir de las muestras de filamento fue >20 cN/tex (SFS-EN ISO 5079).

65

Ejemplo 5. Impacto de la temperatura de disolución y la concentración de hidróxido de sodio en la disolución del carbamato de celulosa derivado del algodón reciclado

5 La Figura 3 muestra el impacto de la temperatura de disolución y la concentración de hidróxido de sodio en la disolución del carbamato de celulosa derivado del algodón reciclado. La figura comprende 27 micrografías organizadas en una matriz de cuatro columnas y siete filas. La primera columna muestra imágenes microscópicas de muestras a una temperatura de -10 °C, las tres siguientes muestran muestras a -5 °C, 0 °C y 5 °C, respectivamente. Las filas están organizadas de tal manera que las muestras de la primera fila contienen el 3.92 % en peso de NaOH, y las seis filas siguientes, de arriba a abajo, contienen el 4.81 %, el 5.66 %, el 6.48 %, el 7.27 %, el 8.04 % en peso y el 8.77 % en peso, respectivamente. Como se puede observar, cuanto menor sea la temperatura de disolución usada, menor será el contenido de hidróxido de sodio necesario para disolver el polímero de carbamato de celulosa en la solución alcalina acuosa. Como se puede observar además, las soluciones de carbamato de celulosa con un contenido de hidróxido de sodio mayor o igual que el 8.04 % recuperadas a una temperatura menor o igual que -5 grados Celsius y mayor que -10 grados Celsius todavía contienen fragmentos a base de carbamato de celulosa no disueltos.

Ejemplo 6. Estabilidad de la presuspensión en un proceso de disolución de dos pasos

20 La Figura 4 muestra la estabilidad de la presuspensión de un proceso de disolución en dos etapas. La figura comprende imágenes microscópicas de muestras de carbamato de celulosa a cuatro temperaturas diferentes: -5 °C, -6 °C, -7 °C y -8 °C. El carbamato de celulosa se suspendió en una solución alcalina acuosa con una composición del 3 % en peso de hidróxido de sodio, el 1.0 % en peso de óxido de zinc y el 6 % en peso de carbamato de celulosa. Como se puede observar en las micrografías de la Figura 4, la estructura fibrosa del carbamato de celulosa derivado del algodón reciclado permanece sin disolver a temperaturas de hasta -6 °C; a temperaturas menores o iguales que -7 °C, disolviendo el polímero de carbamato de celulosa se inició ligeramente, y a temperaturas menores que -8 °C, la presuspensión se congeló.

30 Ejemplo 7. Estabilidad de la suspensión de polímero de carbamato de celulosa en solución alcalina acuosa

La Figura 5 muestra la estabilidad de las suspensiones de polímero de carbamato de celulosa. Las muestras se prepararon mediante un proceso de disolución en un solo paso para el proceso de disolución hasta obtener la composición química final. Para cada muestra, se obtuvieron curvas de flujo de cizallamiento reométrico para una mezcla que contenía el 8.5 % en peso de carbamato de celulosa en solución acuosa con el 6.5 % en peso de hidróxido de sodio y el 1.1 % en peso de óxido de zinc en función de la temperatura (el flujo de cizallamiento se midió a +20, +15, +10, +5, 0 y -5 grados Celsius). Como se puede observar, las viscosidades medidas tanto para el aumento (inc.) como para la disminución (dec.) de las tasas de cizallamiento permanecieron constantes a temperaturas mayores o iguales que +5 °C. A una temperatura igual a 0 °C o inferior, la solución comenzó a resistir la mezcla y, simultáneamente, se detectó un aumento de la viscosidad.

Ejemplo 8. Imágenes microscópicas de soluciones de carbamato de celulosa

45 Las imágenes microscópicas de soluciones recuperadas de carbamato de celulosa, obtenidas mediante contraste de fases, se muestran en las Figuras 6A a 6C. Las micrografías reflejaron los índices K_R medidos a partir de la solución de carbamato de celulosa recuperada, como se describe en los Ejemplos 1-4.

50 La Figura 4A representa una solución de carbamato de celulosa con muy buena solubilidad del polímero de carbamato de celulosa en solución alcalina acuosa. La Figura 4B representa una solución de carbamato de celulosa con buena solubilidad del polímero de carbamato de celulosa en solución alcalina acuosa. La Figura 4C representa una solución de carbamato de celulosa con deficiente solubilidad del polímero de carbamato de celulosa en solución alcalina acuosa.

55 El valor K_w y el índice K_R (K_R corresponde al valor K_w corregido por viscosidad) indican la filtrabilidad de las soluciones de carbamato de celulosa. Cuanto menor sea el valor, menor será la cantidad de partículas no reactivas de tamaño de obstrucción del filtro ($>10 \mu m$) presentes en la solución de carbamato de celulosa recuperada.

60 Una solución de carbamato de celulosa recuperada como se describe en el ejemplo n.º 1 (disolución continua de carbamato de celulosa mediante un método de un solo paso en condiciones de superenfriamiento a partir de carbamato de celulosa derivado de algodón reciclado) con un índice K_R medido de 0.30 corresponde a la imagen de claridad visual que se muestra en la Figura 4A.

65

La solución de carbamato de celulosa recuperada como se describe en los ejemplos 2-4 fue como sigue: ejemplo 2, disolución continua de carbamato de celulosa mediante un método de dos pasos en condiciones de superenfriamiento a partir de carbamato de celulosa derivado de algodón reciclado; ejemplo 3, disolución de carbamato de celulosa en lotes mediante un método de dos pasos en condiciones de baja temperatura a partir de la disolución de carbamato de celulosa derivado de pulpa de madera (pino: abeto); y ejemplo 4, disolución de solución de carbamato de celulosa en lotes mediante un método de dos pasos en condiciones de temperatura de superenfriamiento a partir de carbamato de celulosa derivado de algodón reciclado. Para estos ejemplos, los índices K_R medidos fueron de 1.49 a 3.4 correspondientes a la imagen de claridad visual en la Figura 4B.

Ejemplo 9. Disolución continua de derivado de celulosa

El carbamato de celulosa (polvo), con GP de 245 y GS de 0.20, derivado de pulpa textil a base de algodón del 100 %, se usó en los siguientes ensayos.

Formación de suspensión de CCA-zincato en una etapa

a) El polvo de CCA se suspendió en una solución de zincato de sodio mediante un proceso de una etapa para obtener una suspensión con un contenido de CCA del 8.5 % en peso, un contenido de NaOH del 6.5 % en peso y un contenido de ZnO del 1.3 % en peso: la suspensión de carbamato-zincato con una temperatura de +15 °C se enfrió instantáneamente sobre una superficie metálica, la cual se preenfrió a -20 °C antes de aplicar la suspensión sobre la superficie metálica. El tiempo de contacto con la superficie metálica fue de 20 s, durante los cuales la suspensión alcanzó la temperatura de la superficie metálica, antes de templar el líquido de CCA formado a +15 °C para su análisis microscópico (como se observa en la Figura 7A, la disolución del CCA no se completó).

b) El polvo de CCA se suspendió en una solución de zincato de sodio mediante un proceso de una etapa para obtener una suspensión con un contenido de CCA del 8.5 % en peso, un contenido de NaOH del 6.5 % en peso y un contenido de ZnO del 1.3 % en peso. La suspensión se preenfrió a -5.5 °C antes de su aplicación sobre la superficie del acero, que se preenfrió a -20 °C. El tiempo de contacto sobre la superficie del acero fue de 20 s, durante los cuales la temperatura de la suspensión alcanzó la temperatura de la superficie del acero, antes de templar el líquido de hilado de CCA formado a +15 °C para su análisis microscópico (como se observa en la Figura 7B, la disolución del CCA fue más completa que en el caso de la suspensión inicial a +15 °C).

c) El polvo de CCA se suspendió en una solución de zincato de sodio mediante un proceso de una etapa para obtener una suspensión con un contenido de CCA del 8.5 % en peso, un contenido de NaOH del 6.5 % en peso y un contenido de ZnO del 1.3 % en peso: la suspensión se preenfrió a una temperatura de -5.5 grados Celsius antes de la aplicación de la suspensión preenfriada sobre la superficie de acero, que se preenfrió a una temperatura de -20 grados Celsius. El tiempo de contacto sobre la superficie fue de 20 s, tiempo durante el cual la temperatura de la suspensión alcanzó la temperatura de la superficie del acero, y luego la mezcla enfriada se retiró instantáneamente del contacto con la superficie y la temperatura se conservó a -20 grados Celsius durante 5 min antes de templar el líquido de hilado de CCA formado a +15 grados Celsius para análisis microscópico (como se ve en la imagen de la Figura 7C, la disolución de CCA fue incluso más completa que en el caso del ensayo b con un tiempo de contacto de 20 s a -20 grados Celsius).

Formación de suspensión de CCA-zincato en dos etapas

Se preparó una presuspensión con un contenido de CCA del 10.8 % en peso, un contenido de NaOH del 3.5 % en peso y un contenido de ZnO del 1.2 % en peso y se preenfrió a -0.5 grados Celsius, se añadió una segunda porción de solución de zincato (preenfriada a +5 grados Celsius) mezclando para obtener la composición objetivo final (el 8.5 % en peso de CCA, el 6.5 % en peso de NaOH y el 1.3 % en peso de ZnO). La temperatura de la mezcla que comprende la composición final objetivo fue de +1 °C antes de su aplicación sobre una superficie de acero, que se preenfrió a -20 °C. La imagen de la Figura 7D ilustra la tasa de disolución en la mezcla antes del contacto con la superficie (como se observa en la imagen, la disolución aún no se había completado).

La imagen de la Figura 7E ilustra la tasa de disolución del líquido de hilado de CCA tras un tiempo de contacto superficial de 20 s a una temperatura de -20 °C (como se observa en la imagen, la disolución se completó con mayor claridad en comparación con el proceso de una sola etapa). Durante el tiempo de contacto, la temperatura de la suspensión alcanzó la temperatura de la superficie del acero.

La imagen de la Figura 7F ilustra la tasa de disolución del líquido de hilado de CCA después de un tiempo de contacto con la superficie de 20 s a una temperatura de -20 grados Celsius y posterior reposo a -20 grados Celsius durante 5 min después del contacto con la superficie (como se ve en la Figura 1f, la claridad

visual del líquido de hilado de CCA no aumentó significativamente al permanecer más tiempo a -20 grados Celsius durante 5 min).

5 Los ejemplos y las realizaciones proporcionados no limitan la invención, que queda definida únicamente por las reivindicaciones.

10 Los verbos «comprender» e «incluir» se usan en este documento como limitaciones abiertas que no excluyen ni exigen la existencia de rasgos no mencionados. Los rasgos mencionados en las reivindicaciones dependientes son libremente combinables entre sí, salvo que se indique explícitamente lo contrario. Asimismo, debe entenderse que el uso de «un» o «una», esto es, en singular, a lo largo de este documento no excluye la pluralidad.

En lo que sigue, se divulga algo más.

15 En una realización, el método de disolución continua de carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina para formar una solución comprende los pasos siguientes:

proporcionar carbamato de celulosa mediante carbamación de material de partida de algodón;

20 mezclar el carbamato de celulosa con una solución alcalina acuosa para formar una mezcla;

producir una solución del carbamato de celulosa en la fase acuosa alcalina; y

25 recuperar la fase acuosa que contiene carbamato de celulosa.

En donde el paso de producción de la solución se realiza conduciendo la mezcla a través de una zona de mezcla de un reactor de disolución de tipo amasadora de operación continua a una velocidad de mezcla de 1 rad/s a 52 rad/s (10 rpm a 500 rpm) a una temperatura de -7 °C o menos.

30 En una realización, el material de partida de algodón comprende algodón virgen, algodón reciclado, textiles que contienen algodón o desechos textiles que contienen algodón o combinaciones de estos.

35 En una realización, el material de partida de algodón comprende hasta un 50 % en peso, preferiblemente un 40 % en peso o menos, de material celulósico que no es algodón, tal como material derivado de fibras de madera, por ejemplo, como pulpa de madera para disolver, y/o material derivado de fibras no madereras, tal como pulpa para disolver a base de paja.

40 En una realización, el paso de producción de la solución se realiza a una temperatura menor que -7 °C, preferiblemente a -8 °C o menos.

En una realización, el carbamato de celulosa se mezcla con una primera porción de la solución alcalina para producir una presuspensión, y la presuspensión así obtenida se alimenta a la zona de mezcla y una segunda porción de la solución alcalina se alimenta por separado a la zona de mezcla.

45 En una realización, la presuspensión se enfría a una temperatura de 0 °C a -6 °C, por ejemplo, -1 °C a -6 °C o -2 °C a -6 °C.

En una realización, la segunda porción de la solución alcalina se enfría a una temperatura de -7 °C a -30 °C.

50 En una realización, la presuspensión tiene una concentración de álcali, tal como NaOH, del 2 % al 6 % en peso y/o la segunda porción tiene una concentración de álcali, tal como NaOH, del 10 % al 30 % en peso.

55 En una realización, el carbamato de celulosa proporcionado tiene un grado de polimerización (GP) de aproximadamente GP 200 o mayor, en particular, GP 250 a GP 400.

En una realización, la mezcla de carbamato de celulosa tiene un contenido de carbamato de celulosa del 6 % al 10 % en peso, por ejemplo, un contenido de carbamato de celulosa del 6 % al 8 %, o un contenido de carbamato de celulosa del 8 % al 10 %.

60 En una realización, la solución alcalina acuosa contiene entre un 5 % y un 10 % de NaOH en peso, por ejemplo, la solución alcalina acuosa contiene entre un 7 % y un 10 % de NaOH, o la solución alcalina acuosa contiene entre un 5 % y un 7 % de NaOH.

65 En una realización, la mezcla tiene una proporción de carbamato de celulosa a NaOH del 6 % al 10 % en peso a del 5 % al 10 % en peso, preferiblemente del 6 % al 8 % a del 7 % al 10 %, por ejemplo, en particular, cuando se opera de manera continua, del 8 % al 10 % a del 5 % al 7 %.

ES 3 027 861 T3

En una realización, el método de disolución continua de carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina para formar una solución comprende los pasos siguientes:

- 5 proporcionar carbamato de celulosa;
- mezclar el carbamato de celulosa con una solución alcalina acuosa para formar una mezcla;
- producir una solución del carbamato de celulosa en la fase acuosa alcalina; y
- 10 recuperar la fase acuosa que contiene carbamato de celulosa;

en donde

15 el paso de producción de la solución se realiza conduciendo la mezcla a través de una zona de mezcla de un reactor de disolución de tipo amasadora de operación continua a una velocidad de mezcla de 1 rad/s a 52 rad/s (10 rpm a 500 rpm) a una temperatura de 10 °C o menos y

20 el carbamato de celulosa se mezcla primero con una primera porción de la solución alcalina para producir una presuspensión, y la presuspensión así obtenida se alimenta a la zona de mezcla, y una segunda porción de la solución alcalina se alimenta por separado a la zona de mezcla, manteniéndose la presuspensión en la zona de mezcla a una temperatura de -1 °C a -6 °C antes de que la segunda porción se alimente a la zona de mezcla.

25 En una realización, la segunda porción alimentada a la zona de mezcla tiene una temperatura de -7 °C a -30 °C.

30 En una realización, la presuspensión tiene una concentración de NaOH del 2 % al 6 % en peso de la presuspensión y/o la segunda porción tiene una concentración de NaOH del 10 % al 30 % en peso de la segunda porción.

35 En una realización, la mezcla tiene una proporción de carbamato de celulosa a NaOH del 6 % al 10 % en peso a del 5 % al 10 % en peso, por ejemplo, del 6 % al 8 % a del 7 % al 10 %, por ejemplo, en particular, cuando se opera de manera continua, del 8 % al 10 % a del 5 % al 7 %.

En una realización, la disolución se realiza a una temperatura de aproximadamente -15 °C a aproximadamente -20 °C.

Lista de señales de referencia

Números de referencia	
10	Despulpadora
20	Tanque de almacenamiento
30	Bomba
40	Reactor de disolución
100	Carbamato de celulosa
200	Solución acuosa alcalina (total)
300	Mezcla de álcali / carbamato de celulosa
330	Mezcla de solución acuosa alcalina (cantidad total) / carbamato de celulosa
400	Carbamato de celulosa en solución acuosa alcalina
2000	Primera porción de solución alcalina acuosa

2200	Segunda porción de solución alcalina acuosa
3000	Presuspensión de carbamato de celulosa y solución alcalina acuosa

Aplicabilidad industrial

- 5 Al menos algunas realizaciones de la presente invención encuentran aplicación industrial en la regeneración de derivados de fibras celulósicas para su uso en particular en las industrias textiles y de no tejidos o en las industrias de pulpa y papel.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de disolución continua de carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina para formar una solución, que comprende los pasos siguientes:
- proporcionar carbamato de celulosa;
 - mezclar el carbamato de celulosa con una solución alcalina acuosa para formar una mezcla;
 - 10 – producir a partir de dicha mezcla una solución de dicho carbamato de celulosa en una fase acuosa alcalina; y
 - recuperar la fase acuosa que contiene carbamato de celulosa.
- 15 en donde el paso de producción de la solución se realiza conduciendo la mezcla a través de una zona de mezcla de un reactor de disolución de tipo amasadora de operación continua a una velocidad de mezcla de 1 rad/s a 52 rad/s (10 rpm a 500 rpm) a una temperatura de 10 grados Celsius o menos.
- 20 2. El método según la reivindicación 1, en donde la mezcla formada por el carbamato de celulosa en la solución acuosa alcalina se somete a mezcla en la zona de mezcla del reactor de disolución de tipo amasadora a una velocidad de mezclado por debajo de 26 rad/s (250 rpm), lo más adecuadamente por debajo de 10 rad/s (100 rpm), preferiblemente por debajo de 5 rad/s (50 rpm).
- 25 3. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla formada por el carbamato de celulosa en la solución acuosa alcalina se somete a enfriamiento en la zona de mezcla de un reactor de disolución de tipo amasadora.
- 30 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el carbamato de celulosa se mezcla primero con una primera porción de la solución alcalina, y la presuspensión así obtenida se alimenta en la zona de mezcla de una amasadora mezcladora de operación continua, y una segunda porción de la solución alcalina se alimenta en la zona de mezcla de una amasadora mezcladora de operación continua, en donde la presuspensión se mezcla preferiblemente con una segunda porción de la solución alcalina en un homogeneizador antes de alimentar la mezcla así obtenida en una amasadora.
- 35 5. El método según la reivindicación 4, en donde la presuspensión se enfría a una temperatura de 0 a -6 grados Celsius, por ejemplo, de -1 a -6 grados Celsius, o de -2 a -6 grados Celsius, y la segunda porción de la solución alcalina se enfría a una temperatura de -7 a -30 grados Celsius.
- 40 6. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la temperatura de la mezcla en la zona de mezcla es de aproximadamente 0 grados Celsius, o la temperatura de la mezcla en la zona de mezcla es de -7 grados Celsius o menos, o la temperatura de la mezcla en la zona de mezcla es de aproximadamente -15 a aproximadamente -20 grados Celsius.
- 45 7. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el preenfriamiento se consigue en una primera amasadora, con lo que se puede obtener una disolución parcial, tras lo cual la mezcla se transfiere a una segunda amasadora en donde el material se disuelve, habitualmente de forma completa o esencialmente completa.
- 50 8. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el carbamato de celulosa se fabrica a partir de una pulpa para disolver derivada de fibras de celulosa distintas de las fibras vegetales naturales, en donde el carbamato de celulosa proporcionado tiene preferiblemente un grado de polimerización (GP) de aproximadamente GP 200 o mayor, en particular, de GP 220 a GP 400.
- 55 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de carbamato de celulosa tiene un contenido de carbamato de celulosa de entre el 6 % y el 10 % en peso, por ejemplo, un contenido de carbamato de celulosa de entre el 6 % y el 8 %, o un contenido de carbamato de celulosa de entre el 8 % y el 10 %, y en donde la solución alcalina acuosa contiene entre el 5 % y el 10 % de NaOH en peso, por ejemplo, la solución acuosa alcalina contiene entre el 7 % y el 10 % de NaOH, o la solución acuosa alcalina contiene entre el 5 % y el 7 % de NaOH.
- 60 10. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla tiene una proporción de carbamato de celulosa a NaOH del 6 % al 10 % en peso a del 5 % al 10 % en peso, por ejemplo, del 6 % al 8 % a del 7 % al 10 %, o del 8 % al 10 % a del 5 % al 7 %.

65

- 5 11. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el tiempo de residencia de la mezcla en la zona de mezcla de la amasadora mezcladora se adapta a la temperatura de la mezcla en dicha zona, en particular, el tiempo de residencia es de aproximadamente 1 min a 10 horas, por ejemplo, de 2 min a 2 horas, en particular, de 2 min a 60 min o de 4 min a 30 min.
12. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la temperatura de la mezcla se conserva a la temperatura objetivo durante 1 a 60 minutos, por ejemplo, durante 5 a 30 minutos.
- 10 13. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende el paso adicional de añadir óxido de zinc a la mezcla, en donde la mezcla de la solución de carbamato de celulosa tiene preferiblemente un contenido de óxido de zinc del 0.1 % al 1.5 % en peso.
- 15 14. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de carbamato de celulosa tiene una proporción de carbamato de celulosa a ZnO del 6 % al 10 % a del 0.1 % al 1.5 %.
- 20 15. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el carbamato de celulosa se fabrica mediante un proceso que comprende los pasos siguientes:
- proporcionar una pulpa;
 - añadir a la pulpa una solución acuosa de urea y opcionalmente peróxido de hidrógeno para proporcionar una mezcla;
 - trabajar mecánicamente la mezcla para proporcionar una composición homogénea;
 - calentar la composición a una temperatura en el intervalo de 120 a 155 grados Celsius; habitualmente 135 grados Celsius con mezcla durante un período en el intervalo de 2 a 4 horas para producir carbamato de celulosa;
 - 30 – recuperar el carbamato de celulosa; y opcionalmente
 - lavar el carbamato de celulosa con agua y secar en una secadora a una temperatura menor o igual que 155 grados Celsius, preferiblemente 135 grados Celsius o menos, adecuadamente 133 grados Celsius o menos.

DIBUJOS

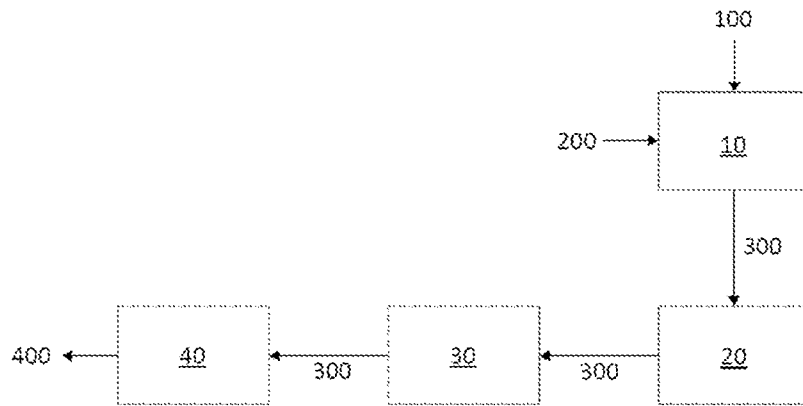


Fig. 1

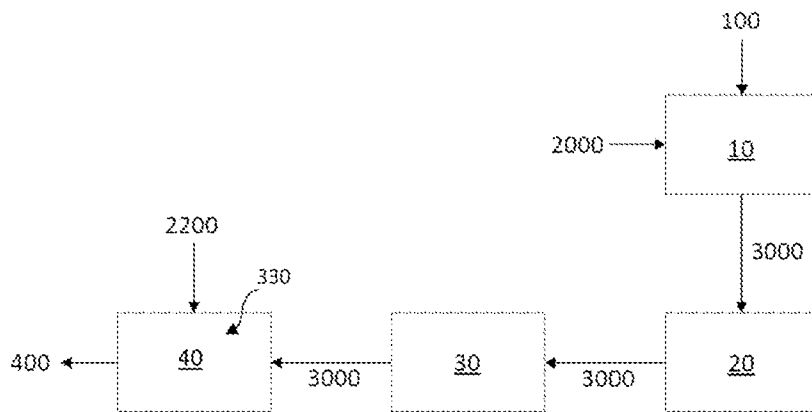


Fig. 2

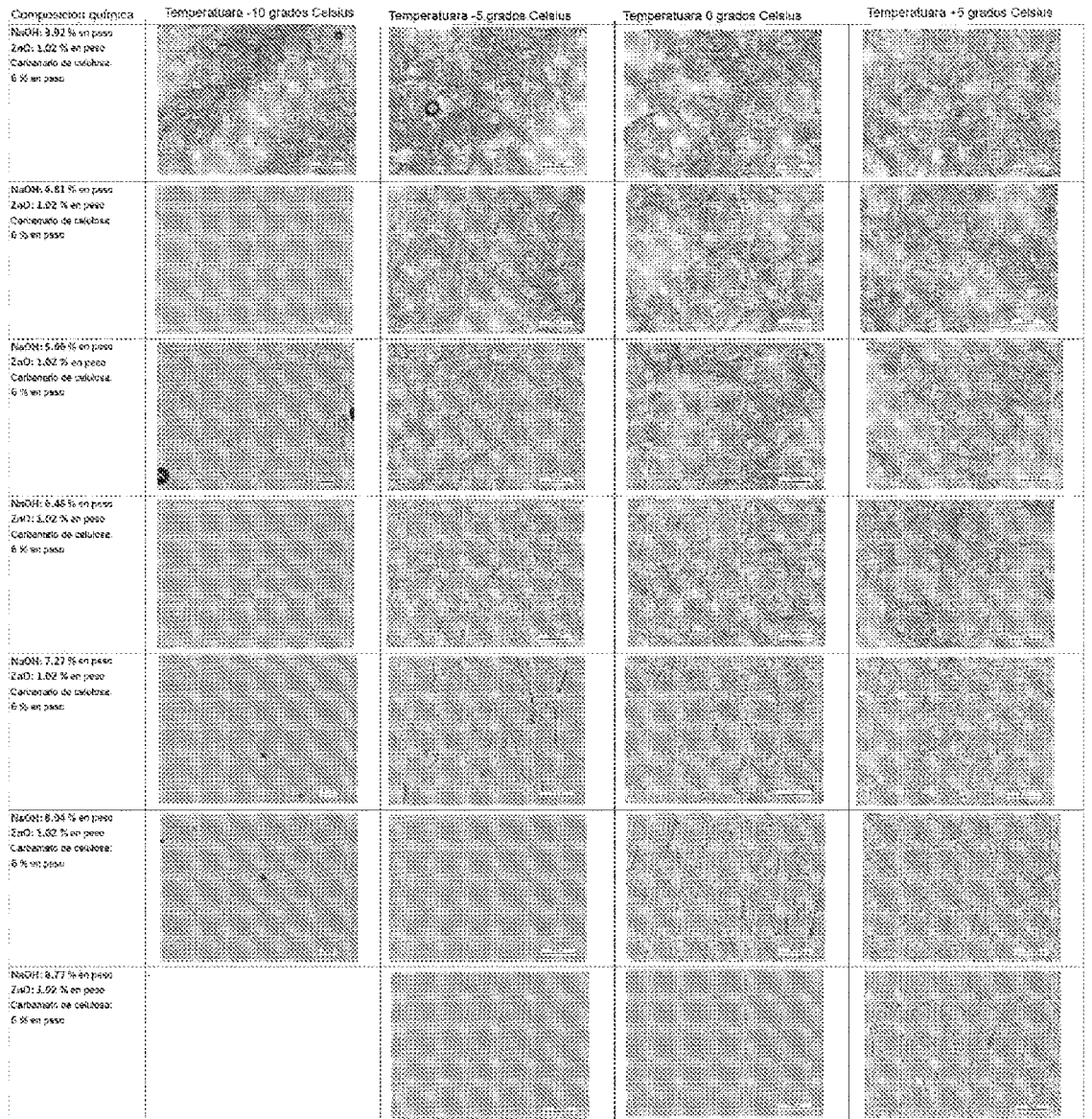


Fig. 3

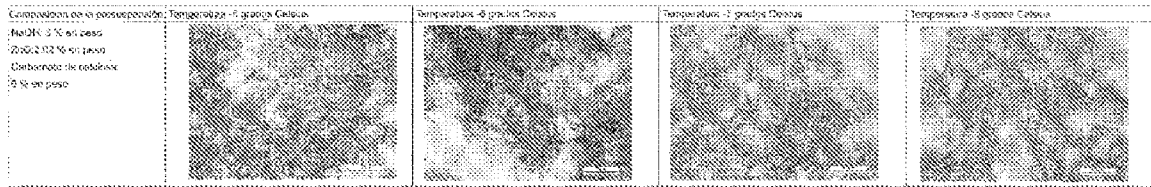


Fig. 4

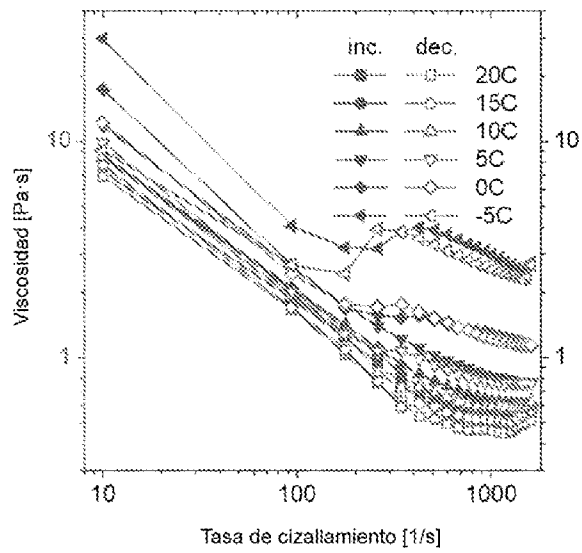


Fig. 5

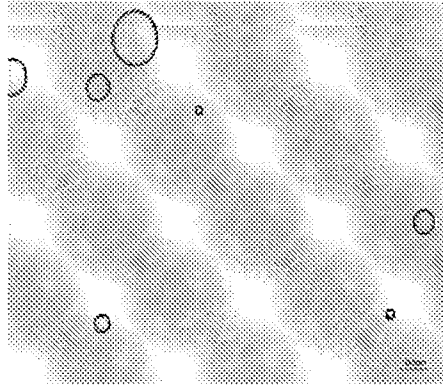


Fig. 6A

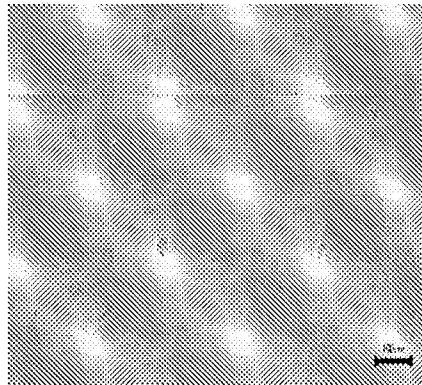


Fig. 6B

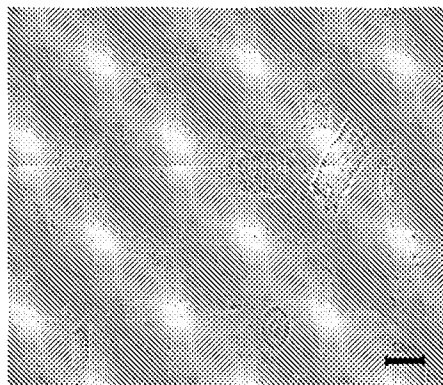


Fig. 6C

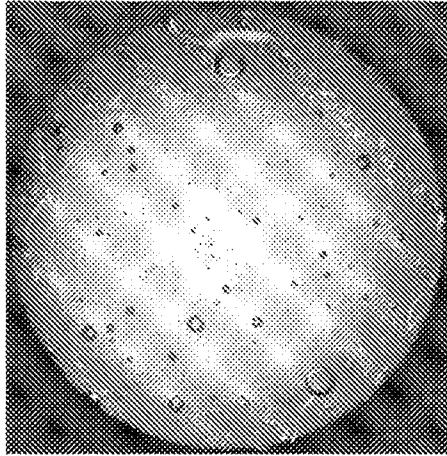


Fig. 7A

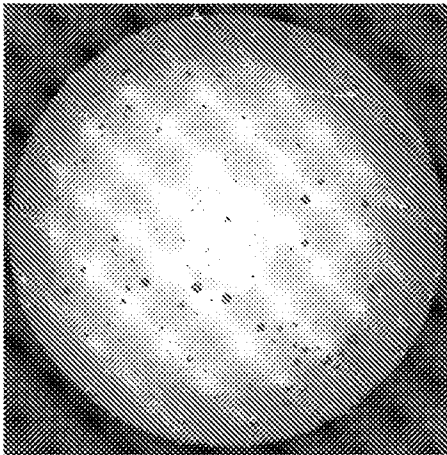


Fig. 7B

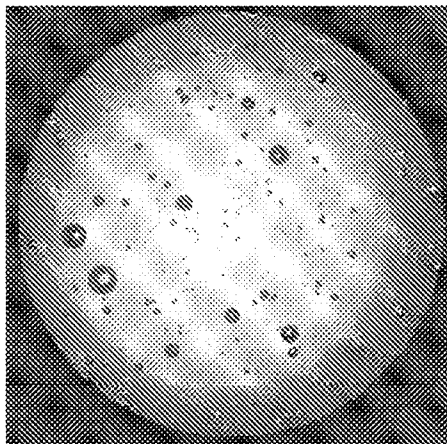


Fig. 7C

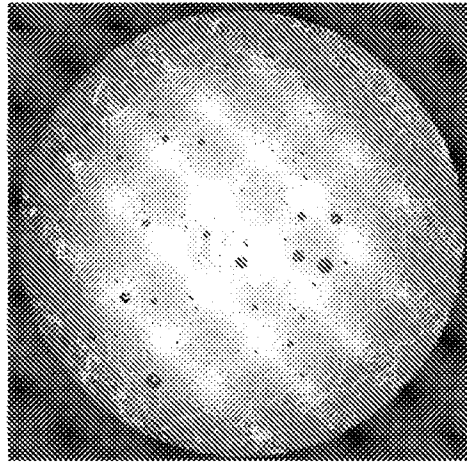


Fig. 7D

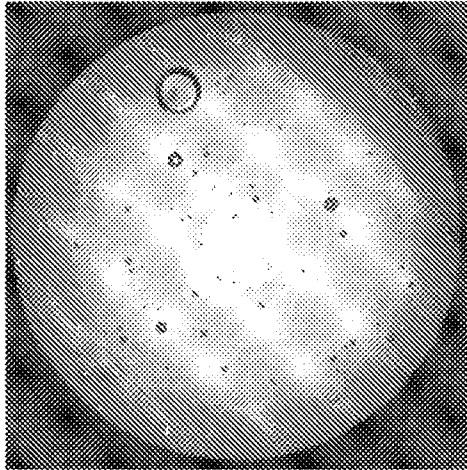


Fig. 7E

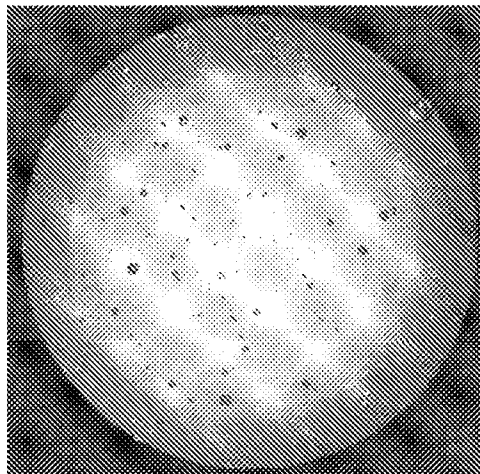


Fig. 7F