

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 515 165**

51 Int. Cl.:

C08B 1/00 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.02.2008 E 08711383 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2112169**

54 Título: **Proceso para producir celulosa no cristalina**

30 Prioridad:

16.02.2007 JP 2007036742

11.12.2007 JP 2007319988

13.12.2007 JP 2007322004

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

29.10.2014

73 Titular/es:

**KAO CORPORATION (100.0%)
14-10, NIHONBASHI KAYABACHO 1-CHOME
CHUO-KU
TOKYO 103-8210, JP**

72 Inventor/es:

**NOJIRI, NAOKI;
UMEHARA, MASAHIRO;
KITSUKI, TOMOHITO;
OKUTSU, MUNEHISA y
TOMIOKA, KEIICHIRO**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 515 165 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir celulosa no cristalina

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para producir celulosas descristalizadas

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Las celulosas obtenidas moliendo materias primas que contienen celulosa, tales como pastas, se han usado como materiales industriales tales como materias primas de éteres de celulosa, cosméticos, comestibles y materiales de biomasa. Entre ellas, las celulosas que tienen una estructura cristalina descristalizada de las mismas son especialmente útiles como estos materiales industriales.

20 Por ejemplo, se conoce un procedimiento de producción de pastas en polvo mediante el tratamiento mecánico de pastas laminares usando un molino (por ejemplo, se hace referencia a los documentos de patente 1 y 2). Sin embargo, en estos documentos de patente, no hay descripciones referentes a la cristalinidad de las celulosas.

25 También es conocido el procedimiento de tratamiento mecánico de pastas usando un molino para reducir la cristalinidad de las celulosas en las pastas (por ejemplo, se hace referencia a los documentos de patente 3 a 6).

En los ejemplos 1 y 4 del documento de patente 3, se da a conocer un procedimiento de tratamiento de pastas laminares usando un molino de bolas vibratorio o extrusor de doble husillo.

30 En los ejemplos 1 a 3 del documento de patente 4, se da a conocer un procedimiento de tratamiento de pastas usando un molino de bolas.

En los ejemplos 1 y 2 del documento de patente 5, se da a conocer un procedimiento de tratamiento de polvos de celulosa obtenidos sometiendo las pastas a tratamientos químicos tales como hidrólisis usando un molino de bolas y adicionalmente un molino de aire.

35 El documento de patente 6 da a conocer un procedimiento de tratamiento de pastas mantenidas dispersadas en agua usando un molino de tipo de medio tal como un molino de bolas vibratorio.

Sin embargo, estos procedimientos no han conseguido una eficacia satisfactoria.

40 El documento de patente 7 se refiere a un procedimiento para la producción de micropolvos a partir de éteres de celulosa o celulosa que comprende (a) someter un éter de celulosa o celulosa que tiene una estructura de fibra fina, algodonosa o lanosa a una consolidación o fragilización suficiente con lo que, en un paso de molido a través de un molino a chorro en condiciones estándares, se recupera un 98 % en peso del material consolidado o fragilizado cargado en forma de polvo de menos de 100 μm , y (b) someter el material consolidado o fragilizado a una etapa de trituración que produce una reducción de tamaño suficiente para alcanzar una distribución de tamaño de grano con al menos un 90 % en peso de menos de 125 μm .

45 El documento de patente 8 se refiere a un proceso de fabricación de viscosa que comprende las etapas de usar diversas formas de materiales celulósicos mediante molido con bolas de estas diversas formas de materiales celulósicos y posterior adición del material molido con bolas a la celulosa alcalina que se prepara como intermedio durante el proceso de fabricación de viscosa.

50 El documento de patente 9 se refiere a un proceso para la obtención de una celulosa que exhibe buena solubilidad en una solución acuosa de hidróxido alcalino sin disminuir excesivamente su grado de polimerización, que comprende hervir celulosa amorfizada para que tenga una cristalinidad mayor de un valor especificado con vapor a alta presión y someterla a pulverización explosiva.

55 Documento de patente 1: JP 5-168969A
Documento de patente 2: JP 2001-354701A
Documento de patente 3: JP 62-236801A
Documento de patente 4: JP 2003-64184A
60 Documento de patente 5: JP 2004-331918A
Documento de patente 6: JP 2005-68140A
Documento de patente 7: US 4415124 A
Documento de patente 8: US 3817983
Documento de patente 9: JP 62236801 A

65 SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para producir una celulosa descristalizada a partir de una materia prima que contiene una celulosa que tiene una cristalinidad de celulosa de tipo I de más de un 33 %, calculada a partir de la siguiente fórmula (1):

$$\text{Cristalinidad de celulosa de tipo I (\%)} = [(I_{22,6} - I_{18,5}) / I_{22,6}] \times 100 \quad (1)$$

en la que $I_{22,6}$ es la intensidad de difracción de un plano reticular (plano 002) medida a un ángulo de difracción 2θ de $22,6^\circ$ en análisis de difracción de rayos X; e $I_{18,5}$ es la intensidad de difracción de un resto amorfo medida a un ángulo de difracción 2θ de $18,5^\circ$ en análisis de difracción de rayos X, incluyendo el proceso la etapa de tratar la materia prima que contiene celulosa usando un molino de tipo de medio para reducir la cristalinidad de celulosa de tipo I de la celulosa a 33 % o menos, en el que el molino de tipo de medio es un molino vibratorio que usa barras, la materia prima que contiene celulosa tiene una densidad aparente de 100 a 500 kg/m³ y el contenido de celulosa en un residuo obtenido retirando el agua de la materia prima que contiene celulosa es de 20 % en peso o más.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un proceso para producir una celulosa descristalizada que tiene una cristalinidad de celulosa de tipo I reducida a partir de una materia prima que contiene celulosa de manera eficaz y con una excelente productividad.

Los presentes inventores han encontrado que se produce una celulosa descristalizada con una cristalinidad de celulosa de tipo I reducida de manera eficaz con una excelente productividad mediante el procedimiento de tratamiento de una materia prima que contiene celulosa con una densidad aparente de 100 a 500 kg/m³ usando un molino de tipo de medio.

Por tanto, la presente invención se refiere a un proceso para producir una celulosa descristalizada a partir de una materia prima que contiene celulosa que tiene una cristalinidad de celulosa de tipo I de más de un 33% , calculada a partir de la siguiente fórmula (1):

$$\text{Cristalinidad de celulosa de tipo I (\%)} = [(I_{22,6} - I_{18,5}) / I_{22,6}] \times 100$$

en la que $I_{22,6}$ es la intensidad de difracción de un plano reticular (plano 002) medida a un ángulo de difracción 2θ de $22,6^\circ$ en análisis de difracción de rayos X; e $I_{18,5}$ es la intensidad de difracción de un resto amorfo medida a un ángulo de difracción 2θ de $18,5^\circ$ en análisis de difracción de rayos X, incluyendo el proceso la etapa de tratar la materia prima que contiene celulosa usando un molino de tipo de medio para reducir la cristalinidad de celulosa de tipo I de la celulosa a 33 % o menos, en el que el molino de tipo de medio es un molino vibratorio que usa barras, la materia prima que contiene celulosa tiene una densidad aparente de 100 a 500 kg/m³ y el contenido de celulosa en un residuo obtenido retirando el agua de la materia prima que contiene celulosa es de 20 % en peso o más.

En el proceso para producir una celulosa descristalizada según la presente invención, la celulosa descristalizada con una cristalinidad de celulosa de tipo I reducida puede producirse eficazmente a partir de materia prima que contiene celulosa con una excelente productividad.

La presente invención se describe con detalle a continuación. En la presente invención, se hace referencia ocasionalmente a la cristalinidad de celulosa de tipo I simplemente como "cristalinidad".

[Materia prima que contiene celulosa]

El contenido de celulosa en un residuo obtenido retirando el agua de la materia prima que contiene celulosa usada en la presente invención es de 20 % en peso o más, preferiblemente de 40 % en peso o más y más preferiblemente de 60 % en peso o más.

El contenido de celulosa usado en la presente invención significa el contenido total de celulosa y hemicelulosa.

La materia prima que contiene celulosa usada en la presente invención no está particularmente limitada. Los ejemplos de materia prima que contiene celulosa incluyen diversas virutas de madera; pastas tales como pastas de madera producidas a partir de materiales de madera y pastas de hebras de algodón obtenidas a partir de las fibras que rodean las semillas de algodón; papeles tales como periódicos, cartones ondulados, revistas y papeles exentos de madera; tallos u hojas de plantas tales como paja de arroz y tallos de maíz y cáscaras de plantas tales como granzas, cáscaras de palma y cáscaras de coco.

En las pastas comercialmente disponibles, el contenido de celulosa en un residuo obtenido retirando el agua del mismo es generalmente de 75 a 99 % en peso, y las pastas pueden contener también lignina, etc., como otros componentes. Adicionalmente, las pastas comercialmente disponibles tienen habitualmente una cristalinidad de celulosa de tipo I de 60 % o más.

El contenido de agua de la materia prima que contiene celulosa es preferiblemente de 20 % en peso o menos, más preferiblemente de 15 % en peso o menos y aún más preferiblemente de 10 % en peso o menos. Cuando el contenido de agua de la materia prima que contiene celulosa es de 20 % en peso o menos, la materia prima se muele fácilmente y la cristalinidad de la misma se reduce fácilmente por el tratamiento de molido.

[Cristalinidad de celulosa de tipo I]

La celulosa descristalizada producida según la presente invención tiene una cristalinidad de celulosa de tipo I reducida de 33 % o menos. La cristalinidad se calcula a partir de los valores de intensidad de difracción medidos por análisis de difracción de rayos X según el procedimiento de Segal, y se define por la siguiente fórmula de cálculo (1):

$$\text{Cristalinidad de celulosa de tipo I (\%)} = [(I_{22,6} - I_{18,5}) / I_{22,6}] \times 100$$

en la que $I_{22,6}$ es la intensidad de difracción de un plano reticular (plano 002) medido a un ángulo de difracción 2θ de $22,6^\circ$ en análisis de difracción de rayos X e $I_{18,5}$ es la intensidad de difracción de un resto amorfo medida a un ángulo de difracción 2θ de $18,5^\circ$ en análisis de difracción de rayos X.

La celulosa que tiene una cristalinidad de 33 % o menos potencia la reactividad química. Por ejemplo, cuando se añade una base a dicha celulosa en la producción de éteres de celulosa, la conversión de celulosa en celulosa alcalina puede desarrollarse fácilmente, dando como resultado una tasa de conversión de la reacción potenciada en la reacción de eterificación de la celulosa. Desde este punto de vista, la cristalinidad de la celulosa descristalizada es preferiblemente de 20 % o menos, más preferiblemente de 10 % o menos y lo más preferiblemente de 0 %, indicando que no se detecta cristal de tipo I en el análisis de la celulosa. Por su parte, la cristalinidad de celulosa de tipo I definida por la fórmula de cálculo (1) anterior podría calcularse a veces como un valor negativo (valor menor de 0). La cristalinidad de celulosa de tipo I expresada por dicho valor menor de 0 se considera como 0 %.

La cristalinidad de celulosa de tipo I usada en la presente memoria significa la relación de cristal de tipo I de celulosa basada en la cantidad total de región cristalina de la celulosa. También, celulosa de tipo I significa la estructura cristalina de la celulosa natural. La cristalinidad de la celulosa tiene cierta relación con las propiedades físicas y químicas de la misma. A medida que aumenta la cristalinidad, la celulosa aumenta de dureza, densidad, etc., debido a la alta cristalinidad y menor resto amorfo de la misma, pero tienden a deteriorarse el alargamiento, suavidad, solubilidad en agua o disolventes y reactividad química.

[Producción de celulosa descristalizada]

En el proceso para producir celulosa descristalizada según la presente invención, se usa una materia prima que contiene celulosa con una densidad aparente de 100 a 500 kg/m^3 . Cuando se usa materia prima que contiene celulosa con una densidad aparente menor de 100 kg/m^3 , la materia prima que contiene celulosa se somete a pretratamientos para ajustar la densidad aparente de la misma al intervalo de 100 a 500 kg/m^3 como se especifica anteriormente.

Los pretratamientos pueden seleccionarse adecuadamente dependiendo de la clase de materia prima que contiene celulosa usada. Por ejemplo, los pretratamientos pueden incluir un tratamiento de extrusor, etc. Al cargar la materia prima que contiene celulosa en el extrusor, se muele preferiblemente el material hasta virutas gruesas. El tamaño de la materia prima que contiene celulosa molida hasta virutas gruesas es preferiblemente de 1 a 50 mm^2 y más preferiblemente de 1 a 30 mm^2 . Cuando se usa una materia que contiene celulosa en forma de virutas gruesas molidas con un tamaño de 1 a 50 mm^2 , el tratamiento de extrusor puede realizarse fácilmente de manera eficaz.

La materia prima que contiene celulosa puede molerse hasta virutas gruesas mediante procedimientos que usan una desmenuzadora o un cortador rotatorio. Cuando se usa el cortador rotatorio, el tamaño de la materia prima que contiene celulosa en forma de viruta resultante puede controlarse variando el tamaño de malla de la rejilla usada en el mismo. El tamaño de malla de la rejilla es preferiblemente de 1 a 50 mm, y más preferiblemente de 1 a 30 mm. Cuando se usa una rejilla que tiene un tamaño de malla de 1 mm o más, se evita que la materia prima que contiene celulosa experimente floculación y exhibe una voluminosidad adecuada para el tratamiento de extrusor posterior, dando como resultado una propiedad de manejo de la misma potenciada. Cuando se usa una rejilla que tiene un tamaño de malla de 50 mm o menos, la materia prima que contiene celulosa exhibe un tamaño adecuado para el tratamiento de extrusor posterior, dando como resultado una carga reducida del extrusor.

Cuando se trata la materia prima que contiene celulosa con el extrusor, el material resultante puede exhibir la densidad aparente deseada. Adicionalmente, cuando se trata la materia prima que contiene celulosa con el extrusor, puede aplicarse una fuerza de cizallamiento por compresión a la materia prima que contiene celulosa para romper la estructura cristalina de la celulosa y moler la materia prima que contiene celulosa hasta un polvo.

En el procedimiento de molido mecánico de la materia prima que contiene celulosa por aplicación de una fuerza de cizallamiento por compresión a la misma, si se usa un molino de tipo impacto, que se ha empleado frecuentemente en las técnicas convencionales, por ejemplo un molino cortador, un molino de martillos, un molino de púas, etc., la materia prima que contiene celulosa tiende a experimentar floculación y, por lo tanto, una muy alta voluminosidad, dando como resultado una mala propiedad de manejo y el deterioro de la capacidad de tratamiento basada en peso. Por otro lado, la materia prima que contiene celulosa molida usando un extrusor puede exhibir la voluminosidad y tamaño medio de partícula deseados, dando como resultado una propiedad de manejo de la misma potenciada.

El tipo de extrusor puede ser de tipo de un husillo o de tipo de doble husillo. Desde el punto de vista de la potenciación de la capacidad de suministro, etc., se usa preferiblemente entre estos aparatos el extrusor de doble husillo.

Como extrusor de doble husillo, puede usarse un extrusor de doble husillo conocido convencionalmente en el que dos husillos están insertados rotativamente en un cilindro. Las direcciones rotacionales de los dos husillos en el extrusor de doble husillo pueden ser idénticas o inversas entre sí. Desde el punto de vista de la potenciación de la capacidad de suministro, etc., los husillos rotan preferiblemente en la misma dirección.

El tipo de engranaje de los husillos en el extrusor puede ser cualquiera de un tipo de engranaje completo, un tipo de engranaje parcial o un tipo de desengranaje. Desde el punto de vista de la potenciación de la capacidad de tratamiento, etc., se prefiere el extrusor de tipo engranaje completo o de tipo engranaje parcial.

Desde el punto de vista de la aplicación de una fuerza de cizallamiento por compresión fuerte a la materia prima que contiene celulosa, se proporciona preferiblemente al extrusor el denominado segmento de disco de amasado en cualquier porción de los husillos respectivos del mismo.

El segmento de disco de amasado está constituido por una pluralidad de discos de amasado que están dispuestos continuamente en combinación compensando sus posiciones en fase constante, por ejemplo, a intervalos de 90°, y es capaz de aplicar una fuerza de cizallamiento extremadamente fuerte a la materia prima que contiene celulosa con rotación de los husillos pasando forzosamente la materia prima a través de un estrecho hueco entre los discos de amasado o entre el disco de amasado y el cilindro. El husillo tiene preferiblemente una estructura tal que los segmentos de disco de amasado y segmentos de husillo estén dispuestos en relación alternada entre sí. En el extrusor de doble husillo, los dos husillos son preferiblemente idénticos en estructura entre sí.

En el tratamiento usando el extrusor, se prefiere cargar en el extrusor la materia prima que contiene celulosa, preferiblemente la materia prima que contiene celulosa en forma de viruta, y tratarla continuamente en el mismo. La velocidad de cizallamiento usada en el tratamiento es preferiblemente de 10 s⁻¹ o más, más preferiblemente de 20 a 30.000 s⁻¹ y aún más preferiblemente de 50 a 3.000 s⁻¹. Cuando la velocidad de cizallamiento es de 10 s⁻¹ o más, se desarrolla eficazmente el aumento de densidad aparente de la materia prima que contiene celulosa. Las demás condiciones de tratamiento no están particularmente limitadas. La temperatura de tratamiento es preferiblemente de 5 a 200 °C.

El número de pases de la materia prima que contiene celulosa a través del extrusor puede ser solo uno (pase) para alcanzar un efecto suficiente. Desde el punto de vista de aumentar la densidad aparente de la materia prima que contiene celulosa, si un tratamiento de un pase es insatisfactorio, se realizan preferiblemente dos o más pases. También, con vistas a una buena productividad, el número de pases de la materia prima que contiene celulosa a través del extrusor es preferiblemente de 1 a 10 (pases). Cuando se repiten los pases a través del extrusor, se muelen las partículas gruesas contenidas en la materia prima, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo que tiene menos fluctuación del tamaño de partícula. Cuando se realizan dos o más pases, puede disponerse una pluralidad de extrusores en serie con vistas a una alta capacidad de producción.

[Tratamiento de descristalización]

En la presente invención, se trata la materia prima que contiene celulosa que tiene una densidad aparente de 100 a 500 kg/m³ usando un molino de tipo de medio para reducir la cristalinidad de celulosa de tipo I de la celulosa contenida en la misma a 33 % o menos. Por tanto, cuando se trata la materia prima que contiene celulosa con una alta densidad aparente usando el molino de tipo de medio, la materia prima que contiene celulosa puede molerse para reducir la cristalinidad de la misma, efectuando así eficazmente la descristalización de la celulosa.

La densidad aparente de la materia prima que contiene celulosa alimentada al molino es de 100 kg/m³ o más, preferiblemente de 120 kg/m³ o más, y más preferiblemente de 150 kg/m³ o más. Cuando la densidad aparente de la materia prima que contiene celulosa es de 100 kg/m³ o más, la materia prima que contiene celulosa tiene un volumen adecuado, que da como resultado una propiedad de manejo mejorada. Adicionalmente, en dicho caso, la cantidad de materia prima cargada en el molino puede aumentar, dando como resultado una capacidad de tratamiento potenciada del molino. Por otro lado, el límite superior de la densidad aparente de la materia prima que contiene celulosa alimentada al molino es de 500 kg/m³ o menos, preferiblemente de 400 kg/m³ o menos y más

preferiblemente de 350 kg/m³ o menos desde los puntos de vista de una buena propiedad de manejo y una buena productividad. Desde estos puntos de vista, la densidad aparente de la materia prima que contiene celulosa alimentada al molino es de 100 a 500 kg/m³, preferiblemente de 120 a 400 kg/m³ y más preferiblemente de 150 to 350 kg/m³.

5 También el tamaño medio de partícula de la materia prima que contiene celulosa alimentada al molino es preferiblemente de 1 mm o menos, más preferiblemente de 0,7 mm o menos y aún más preferiblemente de 0,5 mm o menos. Cuando se alimenta materia prima que contiene celulosa que tiene un tamaño medio de partícula de 1 mm o menos al molino, la materia prima que contiene celulosa puede dispersarse eficazmente en el molino y molerse al tamaño de partícula deseado sin requerir un periodo prolongado de tiempo. Por otro lado, el límite inferior del tamaño medio de partícula de la materia prima que contiene celulosa alimentada al molino es preferiblemente de 0,01 mm o más y más preferiblemente de 0,05 mm o más, con vistas a una buena productividad. Desde estos puntos de vista, el tamaño medio de partícula de la materia prima que contiene celulosa alimentada al molino es preferiblemente de 0,01 a 1 mm, más preferiblemente de 0,01 a 0,7 mm y aún más preferiblemente de 0,05 a 0,5 mm. Por su parte, la densidad aparente y el tamaño medio de partícula de la materia prima que contiene celulosa pueden medirse mediante los procedimientos descritos en los ejemplos siguientes.

20 En la presente invención, se usa un molino vibratorio. Se prefiere el molino vibratorio desde los puntos de vista de una buena eficacia de trituración y una buena productividad.

El tipo anterior de molino se entenderá por referencia a "Progress of Chemical Engineering; 30th Collection; Control of Microparticles", Institute of Chemical Engineering, Tokai Division, 10 de octubre de 1996, Maki-Shoten.

25 El procedimiento de tratamiento puede ser un procedimiento por lotes o un procedimiento continuo.

El medio (medio de trituración) usado en los molinos consiste en barras. Se prefieren las barras desde los puntos de vista de una alta eficacia de trituración y una buena productividad.

30 El material del medio usado en los molinos no está particularmente limitado. Los ejemplos de material del medio incluyen hierro, acero inoxidable, alúmina, circonia, carburo de silicio, nitruro de silicio y vidrio.

35 Los ejemplos de molino vibratorio que usan barras como medios de trituración para el mismo incluyen el molino vibratorio disponible en Chuo Kakohki Co., Ltd., el molino Vibro disponible en Uras Techno Co., Ltd., el molino vibratorio de barras de tamaño pequeño "modelo 1045" disponible en Yoshida Seisakusho Co., Ltd., el molino vibratorio de discos "modelo P-9" disponible en Fritsch Inc., de Alemania, y el molino vibratorio de pequeño tamaño "tipo NB-O" disponible en Nitto Kagaku Co., Ltd. El procedimiento de tratamiento usado en estos molinos vibratorios puede ser un procedimiento por lotes o un procedimiento continuo.

40 Las barras para rellenar el molino vibratorio son medios de trituración en forma de barra, y tienen cada una preferiblemente una forma seccional tal como una forma poligonal, por ejemplo, una forma cuadrada, una forma hexagonal, una forma circular, una forma elíptica, etc.

45 Las barras para rellenar el molino vibratorio tienen cada una un diámetro externo preferiblemente de 0,5 a 200 mm, más preferiblemente de 1 a 100 mm y aún más preferiblemente de 5 a 50 mm. La longitud de las barras respectivas no está particularmente limitada, a condición de que sea más corta que la longitud del recipiente del molino. Cuando el tamaño de las barras se encuentra dentro del intervalo especificado anteriormente, puede alcanzarse la fuerza de trituración deseada y la celulosa puede desicristalizarse eficazmente sin contaminación de la materia prima que contiene celulosa debido a la inclusión de fragmentos de las bolas en la misma.

50 La relación de relleno de las barras en el molino vibratorio varía dependiendo de la clase de molino vibratorio usado, y es preferiblemente de 10 a 97 % y más preferiblemente de 15 a 95 %. Cuando la relación de relleno de las barras se encuentra dentro del intervalo especificado anteriormente, puede aumentarse la frecuencia de contacto entre la celulosa y las barras, y puede potenciarse la eficacia de trituración de las mismas sin inhibir el movimiento de los medios de trituración. La "relación de relleno" usada en la presente memoria significa la relación de volumen aparente de las barras a volumen del molino vibratorio.

60 El tiempo de tratamiento en el molino vibratorio que usa barras varía dependiendo de la clase de molino vibratorio así como de la clase, tamaño y relación de relleno de las barras y, por lo tanto, no está particularmente limitado. Desde el punto de vista de reducir la cristalinidad de la celulosa, el tiempo de tratamiento es preferiblemente de 0,01 a 50 h, más preferiblemente de 0,05 a 20 h y aún más preferiblemente de 0,1 a 10 h. La temperatura de tratamiento del molino vibratorio que usa barras no está tampoco particularmente limitada, y es preferiblemente de 5 a 250 °C, y más preferiblemente de 10 a 200 °C, desde el punto de vista de evitar el deterioro térmico.

65 Cuando se efectúa el procedimiento de tratamiento anterior, puede producirse eficazmente celulosa desicristalizada que tiene una cristalinidad de celulosa de tipo I de un 33 % o menos a partir de materia prima que contiene celulosa como material de partida. Además, en el tratamiento usando el molino, la materia prima que contiene

celulosa puede tratarse en condiciones secas sin permitir que la materia prima que contiene celulosa se adhiera al interior del molino.

5 El tamaño medio de partícula de la celulosa descristalizada resultante es preferiblemente de 25 a 150 μm y más preferiblemente de 30 a 100 μm desde los puntos de vista de una buena reactividad química y una buena propiedad de manejo cuando se usa la celulosa descristalizada como materia prima industrial. En particular, puede evitarse que la celulosa descristalizada que tiene un tamaño medio de partícula de 25 μm o más forme el denominado "grumo o harina no disuelto" cuando se pone en contacto con un líquido tal como agua.

10 EJEMPLOS

Se midieron mediante los siguientes procedimientos la densidad aparente, tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X de materia prima que contiene celulosa y celulosa descristalizada, así como el contenido de celulosa de las mismas.

15 (1) Medida de la densidad aparente

20 Se midió la densidad aparente usando un "Powder Tester", disponible en Hosokawa Micron Corporation. En la medida, se dejó caer una muestra a través de un conducto sobre una rejilla vibratoria y se recogió en un recipiente estándar (que tiene una capacidad de 100 ml) para medir el peso de la muestra en el recipiente y calcular la densidad aparente de la misma a partir del valor medido. Sin embargo, la muestra floculada se dejó caer a través del conducto sin pasar por la rejilla y se recogió en el recipiente estándar (que tiene una capacidad de 100 ml) para medir el peso de la muestra en el recipiente y calcular la densidad aparente de la misma a partir del valor medido.

25 (2) Medida del tamaño medio de partícula

30 Se midió el tamaño medio de partícula usando un dispositivo de medida de la distribución del tamaño de partícula de tipo difracción/dispersión "LA-920", disponible en Horiba, Ltd. En la medida, se sometió una muestra a tratamiento ultrasónico durante 1 min antes de medir el tamaño de partícula de la misma, y usando entonces agua como medio de dispersión se midió el diámetro mediano basado en el volumen de la muestra a 25 °C.

(3) Cálculo de la cristalinidad

35 Se calculó la cristalinidad de celulosa de tipo I de una muestra a partir de la intensidad de difracción de rayos X de la misma, que se midió en las siguientes condiciones usando un "difractómetro Rigaku RINT 2500VC X-RAY", disponible en Rigaku Corporation, según la fórmula de cálculo anterior.

Condiciones de medida:

40 Fuente de rayos X: radiación de Cu/K α ; voltaje del tubo: 40 kV; corriente del tubo: 120 mA; intervalo de medida: ángulo de difracción $2\theta = 5$ a 45° ; se preparó la muestra para medir comprimiendo aglomerados de un área cada uno de 320 mm² y un grosor de 1 mm; velocidad de barrido de rayos X: 10°/min.

45 (4) Medida del contenido de agua

Se midió el contenido de agua a 150 °C usando un medidor de humedad por infrarrojo "FD-610", disponible en Kett Electric Laboratory.

50 (5) Medidas del contenido de celulosa

Se midió el contenido de celulosa según un procedimiento de determinación de holocelulosa como se describe en "Handbook of Analytical Chemistry", Japan Institute of Analytical Chemistry, 4ª edición revisada, publicado el 30 de noviembre de 1991, de Maruzen Co., Ltd., pág. 1081-1082.

55 Ejemplo de referencia 1

[Tratamiento de desmenuzadora]

60 Se cortó pasta de madera laminar como materia prima que contiene celulosa ["Blue Bear Ultra Ether", disponible en Borregaard Inc., tamaño: 800 mm×600 mm×1,5 mm; cristalinidad: 81 %; contenido de celulosa (contenido de celulosa en un residuo obtenido retirando el agua de la materia prima que contiene celulosa; esto se aplica de forma similar a las descripciones posteriores): 96 % en peso; contenido de agua: 7 % en peso] usando una desmenuzadora "MSX2000-IVP440F", disponible en Meikoshokai Co., Ltd., preparando una pasta recortada que tiene un tamaño de aproximadamente 10 mm×5 mm×1,5 mm.

65 [Tratamiento de extrusor]

Se cargó la pasta recortada así obtenida en un extrusor de doble husillo "EA-20", disponible en Suehiro EPM Corporation, a una velocidad de alimentación de 2 kg/h, y se pasó a su través una vez (un pase) a una velocidad de cizallamiento de 660 s^{-1} y una velocidad de rotación del husillo de 300 rpm, circulando agua de refrigeración a lo largo del exterior del mismo. Por su parte, el extrusor de doble husillo usado era de tipo de engranaje completo y rotación unidireccional en que los husillos dispuestos en dos filas estaban cada uno proporcionados con un segmento de husillo que tiene un diámetro de husillo de 40 mm y un segmento de disco de amasado constituido por una combinación de 12 bloques de discos de amasado compensados entre así a intervalos de 90° , y los dos husillos tenían la misma construcción. Además, la temperatura del extrusor de doble husillo se elevó de 30 a 70°C , debido al calor generado en el tratamiento.

Como resultado, se confirmó que la pasta obtenida después del tratamiento de extrusor tenía un tamaño medio de partícula de $120 \mu\text{m}$ y una densidad aparente de 219 kg/m^3 .

[Tratamiento de molino]

Se cargaron 130 g de la pasta resultante en un molino de tanque de agitación de tipo por lotes "tritadora de arena", disponible en Igarashi Kikai Co., Ltd., (capacidad del recipiente: 800 ml; llenado con perlas de circonia de 5 mm de diámetro: 720 g; relación de relleno: 25 %; diámetro de la pala de agitación: 70 mm). Mientras se circulaba agua de refrigeración a través de la camisa del recipiente, se realizó el tratamiento de molido durante 2,5 h a una velocidad de agitación de 2000 rpm, obteniendo así una celulosa descristalizada. La temperatura en el tratamiento estaba en el intervalo de 30 a 70°C .

Después de terminar el tratamiento de molido, no se observó pasta depositada sobre la superficie de la pared interior o fondo del molino de tanque de agitación. Se sacó la celulosa descristalizada así obtenida del molino de tanque de agitación y se pasó a través de un tamiz con un tamaño de malla de $75 \mu\text{m}$, obteniendo así 117 g de celulosa descristalizada como producto de medida inferior (correspondiente a un 90 % en peso basado en el material cargado). Se sometió el producto de medida inferior resultante a medidas del tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo y se calculó la cristalinidad del mismo a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 1.

Ejemplo de referencia 2

Se repitió el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 1, excepto porque se usó un molino vibratorio de tipo por lotes "MB-1", disponible en Chuo Kakohki Co., Ltd., (capacidad del recipiente: 2,8 l; relleno con bolas de circonia de 20 mm de diámetro: 7,6 kg; relación de relleno: 80 %) en lugar del molino de tanque de agitación de tipo por lotes, y se cargaron 200 g de pasta como materia prima que contiene celulosa en el molino y se trataron en el mismo a una frecuencia de vibración de 20 Hz y una amplitud de vibración total de 8 mm durante 4 h, obteniendo así una celulosa descristalizada. Después de terminado el tratamiento de molido, no se observó pasta depositada en la superficie de la pared interna o fondo del molino vibratorio. Se pasó la celulosa descristalizada así obtenida a través de un tamiz con un tamaño de malla de $75 \mu\text{m}$, obteniendo así 142 g de un producto de medida inferior de celulosa descristalizada (correspondiente a un 71 % en peso basado en la materia prima que contiene celulosa cargada). Se sometió el producto de medida inferior resultante a medidas del tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo y se calculó la cristalinidad de la celulosa descristalizada a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 1

Ejemplo de referencia 3

Se repitió el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 1, excepto porque se usó un molino de bolas "Pot Mill ANZ-51S", disponible en Nitto Kagaku Co., Ltd., (capacidad de recipiente: 1,0 l; relleno con bolas de circonia de 10 mm de diámetro: 1,8 kg; relación de relleno: 53 %) en lugar del molino de tanque de agitación de tipo por lotes, y se cargaron 100 g de pasta como materia prima que contiene celulosa en el molino y se trataron en el mismo a una velocidad de rotación de 100 rpm durante 48 h, obteniendo así una celulosa descristalizada. Después de terminado el tratamiento de molido, no se observó pasta depositada sobre la superficie de pared interior o fondo del molino de bolas. Se pasó la celulosa descristalizada así obtenida a través de un tamiz con un tamaño de malla de $75 \mu\text{m}$, obteniéndose así 63 g de un producto de medida inferior de celulosa descristalizada (correspondiente a un 63 % en peso basado en la materia prima que contiene celulosa cargada). Se sometió el producto de medida inferior resultante a medidas del tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo y se calculó la cristalinidad de la celulosa descristalizada a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 1.

TABLA 1

	Ejemplos de referencia		
	1	2	3
Clase de materia prima que contiene celulosa	Pasta	Pasta	Pasta
Uso o no del tratamiento de desmenuzadora	Usado	Usado	Usado
Tratamiento de extrusor de doble husillo			
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado
Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	660	660	660
Tamaño medio de partícula (µm) ^{*1}	120	120	120
Densidad aparente (kg/m ³) ^{*1}	219	219	219
Tratamiento de molido			
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado
Clase de molino	Molino de tanque de agitación	Molino vibratorio	Molino de bolas
Clase de medios de trituración	Circonia de 5 mm de diámetro	Circonia de 20 mm de diámetro	Circonia de 10 mm de diámetro
Cantidad de pasta cargada (g)	130	200	100
Tiempo de tratamiento (h)	2,5	4	48
Evaluación			
Cristalinidad de celulosa de tipo I (%)	0	0	31
Aparición de depósitos después del molido ²	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Relación del peso pasado a través del tamiz de 75 µm al peso total cargado en el molino (% en peso) ³	90	71	63
Tamaño medio de partícula de la celulosa descristalizada (µm)	31	57	59

Notas

*1 Tamaño medio de partícula o densidad aparente de la pasta después de tratamiento de extrusor de doble husillo

*2 Presencia o no de pasta depositada en el molino después del tratamiento de molido

*3 Relación en peso de producto de medida inferior de celulosa descristalizada que pasa a través de un tamiz de 75 µm que se obtuvo después del tratamiento de molido.

Ejemplo de referencia 4

Se sometió cartón ondulado (contenido de celulosa: 84 % en peso; contenido de agua: 7,2 % en peso) como materia prima que contiene celulosa al mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe en el ejemplo 1, obteniendo un cartón recortado con un tamaño de aproximadamente 10 mm×5 mm×1,5 mm.

Por tanto, se sometió la materia prima que contiene celulosa recortada al mismo tratamiento de extrusor que se describe en el ejemplo 1, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo que tiene una cristalinidad de 71 %.

A continuación, se cargaron 100 g de la materia prima que contiene celulosa en polvo resultante en el mismo molino de tanque de agitación de tipo por lotes que se usa en el ejemplo 1, y se sometieron al mismo tratamiento de molido que se describe en el ejemplo 1, excepto porque se realizó el tratamiento durante 4 h. Se pasó el producto molido resultante a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 µm y se sometió el producto de medida inferior obtenido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo. Se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 5

Se sometió paja de arroz (contenido de celulosa: 55 % en peso; contenido de agua: 8,0 % en peso) como materia prima que contiene celulosa al mismo tratamiento que usa el extrusor de doble husillo como se describe en el ejemplo 4, excepto porque no se somete anteriormente la paja de arroz a tratamiento de desmenuzadora, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo con una cristalinidad de 54 %.

A continuación, se sometió la materia prima que contiene celulosa en polvo resultante al mismo tratamiento de molido usando el molino de tanque de agitación de tipo por lotes como se describe en el ejemplo 4. Se pasó el producto molido resultante a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 µm, y se sometió el producto de medida inferior obtenido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo. Se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 6

Se sometió granza (contenido de celulosa: 60 % en peso; contenido de agua: 13,6 % en peso) como materia prima que contiene celulosa al mismo tratamiento de extrusor de doble husillo como se describe en el ejemplo 4, excepto porque no se somete anteriormente la granza a tratamiento de desmenuzadora, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo con una cristalinidad de 47 %.

A continuación, se sometió la materia prima que contiene celulosa en polvo resultante al mismo tratamiento de molido usando el molino de tanque de agitación de tipo por lotes como se describe en el ejemplo 4, excepto por realizar el tratamiento durante 2,5 h. Se pasó el producto molido resultante a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 μm , y se sometió el producto de medida inferior obtenido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo. Se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 7

Se sometió el cartón ondulado usado en el ejemplo 4 como materia prima que contiene celulosa sucesivamente al mismo tratamiento de desmenuzadora y tratamiento de extrusor de doble husillo como se describe en el ejemplo 4, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo con una cristalinidad de 71 %.

A continuación, se sometió la materia prima que contiene celulosa en polvo resultante al mismo tratamiento de molido usando el molino de tanque de agitación de tipo por lotes en las mismas condiciones que se usan en el ejemplo 6. Se pasó el producto molido resultante a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 μm , y se sometió el producto de medida inferior obtenido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo. Se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 8

Se sometió un papel exento de madera (contenido de celulosa: 70 % en peso o más; contenido de agua: 5,7 % en peso) como materia prima que contiene celulosa sucesivamente al mismo tratamiento de desmenuzadora y tratamiento de extrusor de doble husillo como se describe en el ejemplo 4, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo con una cristalinidad de 71 %.

A continuación, se sometió la materia prima que contiene celulosa en polvo resultante al tratamiento de molido que usa el molino de tanque de agitación de tipo por lotes en las mismas condiciones que se usan en el ejemplo 6. Se pasó el producto molido resultante a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 μm , y se sometió el producto de medida inferior obtenido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo. Se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 9

Se sometió un periódico (contenido de celulosa: 83 % en peso; contenido de agua: 7,7 % en peso) como materia prima que contiene celulosa sucesivamente al mismo tratamiento de desmenuzadora y tratamiento de extrusor de doble husillo como se describe en el ejemplo 4, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo con una cristalinidad de 56 %.

A continuación, se sometió la materia prima que contiene celulosa en polvo resultante al tratamiento de molido que usa el molino de tanque de agitación de tipo por lotes en las mismas condiciones que se usan en el ejemplo 6. Se pasó el producto molido resultante a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 μm , y se sometió el producto de medida inferior obtenido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo. Se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 10

Se sometió la granza usada en el ejemplo 6 como materia prima que contiene celulosa al mismo tratamiento de extrusor de doble husillo, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo.

A continuación, se realizó el mismo tratamiento que se describe en el ejemplo 2, excepto por cargar 100 g de la materia prima que contiene celulosa en polvo obtenida anteriormente en el molino vibratorio de tipo por lotes usado en el ejemplo 2. Se pasó el producto molido resultante a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 μm , y se sometió el producto de medida inferior obtenido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo. Se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplos de referencia 11 y 12

Se sometieron la paja de arroz usada en el ejemplo 5 (ejemplo 11) y el periódico usado en el ejemplo 9 (ejemplo 12) como materias primas que contienen celulosa al mismo tratamiento de extrusor de doble husillo (ejemplo 11) y el mismo tratamiento de desmenuzadora y tratamiento de extrusor de doble husillo (ejemplo 12), respectivamente, obteniendo así materias primas que contienen celulosa en polvo.

A continuación, se sometieron las materias primas que contienen celulosa en polvo respectivamente al mismo tratamiento de molido que usa el molino vibratorio de tipo por lotes como se realiza en el ejemplo 10. Se pasó el producto molido resultante a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 µm, y se sometió el producto de medida inferior obtenido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo. Se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo de referencia 13

Se realizaron el mismo tratamiento de desmenuzadora y tratamiento de extrusor de doble husillo que se describen en el ejemplo 4, excepto porque se usó una mezcla de revistas ("VoCE" publicada por Kodansha, Ltd., "With" publicada por Kodansha, Ltd. y "MORE" publicada por Shueisha Inc.; contenido de celulosa: 60 % en peso o más; contenido de agua: 4,5 % en peso) como materia prima que contiene celulosa, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo. La cristalinidad de la materia prima que contiene celulosa en polvo así obtenida después del tratamiento de extrusor de doble husillo era de 67 %.

A continuación, se sometió la materia prima que contiene celulosa en polvo resultante al mismo tratamiento de molido que usa el molino de tanque de agitación que se describe en el ejemplo 4, excepto por realizar el tratamiento durante 5 h. Se pasó el producto molido resultante a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 µm, y se sometió el producto de medida inferior obtenido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo. Se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 2.

TABLA 2-1

	Ejemplos de referencia				
	4	5	6	7	8
Clase de materia prima que contiene celulosa	Cartón ondulado	Paja de arroz	Granza	Cartón ondulado	Papel exento de madera
Uso o no del tratamiento de desmenuzadora	Usado	No usado	No usado	Usado	Usado
Tratamiento de extrusor de doble husillo					
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado
Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	660	660	660	660	660
Tamaño medio de partícula (µm) ¹	93	82	85	93	71
Densidad aparente (kg/m ³)*1	216	339	380	216	274
Tratamiento de molido					
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado
Clase de molino	Molino de tanque de agitación				
Clase de medios de trituración	Circonia de 5 mm de diámetro				
Cantidad de materia prima cargada (g)	100	100	100	100	100
Tiempo de tratamiento (h)	4	4	2,5	2,5	2,5
Propiedades de la materia prima después del molido					
Cristalinidad de celulosa de tipo I (%)	0	8	21	29	25
Aparición de depósitos después del molido ²	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Relación del peso pasado a través del tamiz de 75 µm al peso total cargado en el molino (% en peso) ³	85	85	93	81	86
Tamaño medio de partícula de la celulosa descristalizada (µm)	24	28	22	23	28

TABLA 2-2

	Ejemplos de referencia				
	9	10	11	12	13
Clase de materia prima que contiene celulosa	Periódicos	Granza	Paja de arroz	Periódicos	Revistas
Uso o no del tratamiento de desmenuzadora	Usado	No usado	No usado	Usado	Usado
Tratamiento de extrusor de doble husillo					
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado
Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	660	660	660	660	660
Tamaño medio de partícula (µm) ^{*1}	61	85	82	61	72
Densidad aparente (kg/m ³)*1	303	380	339	303	431
Tratamiento de molido					
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado
Clase de molino	Molino de tanque de agitación	Molino vibratorio	Molino vibratorio	Molino vibratorio	Molino de tanque de agitación
Clase de medios de trituración	Circonia de 5 mm de diámetro	Circonia de 20 mm de diámetro	Circonia de 20 mm de diámetro	Circonia de 20 mm de diámetro	Circonia de 5 mm de diámetro
Cantidad de materia prima cargada (g)	100	100	100	100	100
Tiempo de tratamiento (h)	2,5	4	4	4	5
Propiedades de la materia prima después del molido					
Cristalinidad de celulosa de tipo I (%)	26	15	8	0	4
Aparición de depósitos después del molido ^{*2}	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Relación del peso pasado a través del tamiz de 75 µm al peso total cargado en el molino (% en peso) ^{*3}	86	71	84	75	85
Tamaño medio de partícula de la celulosa descristalizada (µm)	28	39	29	42	24

Notas

- 5 ^{*1} Tamaño medio de partícula o densidad aparente de la pasta después de tratamiento de extrusor de doble husillo
- ^{*2} Presencia o no de materia prima depositada en el molino después del tratamiento de molido
- ^{*3} Relación en peso de producto de medida inferior de materia prima que pasa a través de un tamiz de 75 µm que se obtiene después del tratamiento de molido.

10 **Ejemplo comparativo 1**

Se repitió el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 1, excepto por someter la pasta al tratamiento de desmenuzadora y después al tratamiento de extrusor de doble husillo, pero no se realizó tratamiento de molido, obteniendo así una pasta en polvo. Se sometió la pasta en polvo resultante a medidas de densidad aparente, tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X de la misma. Se calculó la cristalinidad del producto obtenido a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la tabla 3.

20 **Ejemplo comparativo 2**

Se realizó el mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe en el ejemplo 1, obteniendo una pasta recortada. A continuación, se cargó la pasta recortada resultante en el molino de tanque de agitación de tipo por lotes sin someter anteriormente la pasta al tratamiento de extrusor. Sin embargo, la cantidad de pasta recortada que puede cargarse en el molino era de solo 65 g, que era la mitad de la pasta cargada en el ejemplo 1, debido a la alta voluminosidad de la misma. Después de terminada la carga, se sometió la pasta recortada a tratamiento usando el molino de tanque de agitación de tipo por lotes en las mismas condiciones que se usaron en el ejemplo 1, obteniendo así una pasta en polvo. Como resultado, se confirmó que, después del tratamiento, se observaba pasta depositada sobre el fondo del molino de tanque de agitación. Se pasó la pasta en polvo así obtenida a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 µm, obteniendo así 16,9 g de pasta en polvo como producto de medida inferior (correspondiente a un 26,0 % en peso basado en el material cargado). Se sometió el producto de medida inferior a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo y se calculó la

cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 3

5 Se realizó el mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe en el ejemplo 1, obteniendo una pasta recortada. A continuación, se cargaron 500 g de la pasta recortada resultante en un molino cortador "POWER MILL modelo P-02S", disponible en Dalton Co., Ltd., sin someter anteriormente la pasta al tratamiento de extrusor, y se trató en el mismo a una velocidad de rotación de 3000 rpm durante 0,5 h. La pasta obtenida estaba en forma de un peso floculado con una densidad aparente de 33 kg/m³. A continuación, se cargó la pasta floculada en el molino de tanque de agitación de tipo por lotes. Sin embargo, la cantidad de pasta floculada que puede cargarse en el molino era de solo 30 g, debido a la alta voluminosidad de la misma. Después de terminada la carga, se sometió la pasta floculada a tratamiento usando el molino de tanque de agitación de tipo por lotes en las mismas condiciones que se usaron en el ejemplo 1, obteniendo así una pasta en polvo. Como resultado, se confirmó que, después del tratamiento, no se observó pasta depositada sobre el interior de la pared del tanque de agitación. Se pasó la pasta en polvo así obtenida a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 µm, obteniendo así 23,4 g de pasta en polvo como producto de medida inferior (correspondiente a un 78,0 % en peso basado en el material cargado). Se sometió el producto de medida inferior resultante a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo y se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 4

25 Se realizó el mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe en el ejemplo 1, obteniendo una pasta recortada. A continuación, se cargaron 100 g de la pasta recortada resultante en un molino de bolas "Pot Mill ANZ-51S", disponible en Nitto Kagaku Co., Ltd., (capacidad de recipiente: 1,0 l; relleno de bolas de circonia de 10 mm de diámetro: 1,8 kg; relación de relleno: 53 %), y se trataron usando el molino de bolas en las mismas condiciones que se usaron en el ejemplo 1, excepto por realizar el tratamiento a una velocidad de rotación de 100 rpm durante 48 h. Se confirmó que la pasta no estaba en polvo y seguía sustancialmente en estado recortado. Se calculó la cristalinidad de la pasta obtenida a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida de la misma mediante el procedimiento descrito anteriormente. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 5

35 Se realizó el mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe en el ejemplo 1, obteniendo una pasta recortada. A continuación, se cargaron 500 g de la pasta recortada resultante en un molino cortador "POWER MILL modelo P-02S", disponible en Dalton Co., Ltd., y se trataron en el mismo a una velocidad de rotación de 3000 rpm durante 0,5 h. Como resultado, floculó el producto molido resultante, no consiguiendo obtener así una celulosa descristalizada. Se calculó la cristalinidad del producto molido obtenido a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida del mismo. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 6

45 Se realizó el mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe en el ejemplo 1, obteniendo una pasta recortada. A continuación, se cargaron 500 g de la pasta recortada resultante en un molino de martillos "SAMPLE-MILL", disponible en Dalton Co., Ltd., y se trataron en el mismo a una velocidad de rotación de 13.500 rpm durante 0,5 h. Como resultado, floculó el producto molido resultante, no consiguiendo obtener así una celulosa descristalizada. Se calculó la cristalinidad del producto molido obtenido a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida del mismo mediante el procedimiento descrito anteriormente. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 7

55 Se realizó el mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe en el ejemplo 1, obteniendo una pasta recortada. A continuación, se cargaron 500 g de la pasta recortada resultante en un molino de púas "KOLLOPLEX", disponible en Hosokawa Mikron Corporation, y se trataron en el mismo a una velocidad de rotación de 13.000 rpm durante 0,25 h. Como resultado, floculó el producto molido resultante, no consiguiendo obtener así una celulosa descristalizada. Se calculó la cristalinidad del producto molido obtenido a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida del mismo mediante el procedimiento descrito anteriormente. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

TABLA 3-1

	Ejemplos comparativos		
	1	2	3
Clase de materia prima que contiene celulosa	Pasta	Pasta	Pasta
Uso o no del tratamiento de desmenuzadora	Usado	Usado	Usado
Tratamiento de extrusor de doble husillo			
Uso o no del tratamiento	Usado	No usado	No usado
Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	660	-	-
Tamaño medio de partícula (µm) ^{*1}	120 ^{*1}	-	-
Densidad aparente (kg/m ³)*1	219 ^{*1}	-	33 ^{*2}
Tratamiento de molido			
Uso o no del tratamiento	No usado	Usado	Usado
Clase de molino	-	Molino de tanque de agitación	Molino de tanque de agitación
Clase de medios de trituración	-	Circonia de 5 mm de agitación	Circonia de 5 mm de agitación
Cantidad de pasta cargada (g)	-	65	30
Tiempo de tratamiento (h)	-	2,5	2,5
Evaluación			
Cristalinidad de celulosa de tipo I (%)	68	0	0
Aparición de depósitos ³	-	Aparecieron	Ninguno
Relación del peso pasado a través del tamiz de 75 µm al peso total cargado en el molino (% en peso) ⁴	-	26	78
Tamaño medio de partícula de la celulosa descristalizada (µm)	-	38	23

TABLA 3-2

5

	Ejemplos comparativos			
	4	5	6	7
Clase de materia prima que contiene celulosa	Pasta	Pasta	Pasta	Pasta
Uso o no del tratamiento de desmenuzadora	Usado	Usado	Usado	Usado
Tratamiento de extrusor de doble husillo				
Uso o no del tratamiento	No usado	No usado	No usado	No usado
Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	-	-	-	-
Tamaño medio de partícula (µm) ^{*1}	-	-	-	-
Densidad aparente (kg/m ³)*1	-	-	-	-
Tratamiento de molido				
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado	Usado
Clase de molino	Molino de bolas	Molino cortador	Molino de martillos	Molino de púas
Clase de medios de trituración	Circonia de 10 mm de diámetro	-	-	-
Cantidad de materia prima cargada (g)	100	500	500	500
Tiempo de tratamiento (h)	48	0,5	0,5	0,25
Evaluación				
Cristalinidad de celulosa de tipo I (%)	73	78	74	75
Aparición de depósitos ³	-	-	-	-
Relación del peso pasado a través del tamiz de 75 µm al peso total cargado en el molino (% en peso) ⁴	-	-	-	-
Tamaño medio de partícula de la materia prima después del molido (µm)	Casi en forma de viruta	Floculado	Floculado	Floculado

Notas

^{*1} Tamaño medio de partícula o densidad aparente de la pasta después de tratamiento de extrusor de doble husillo^{*2} Densidad aparente de la materia prima después del tratamiento de molino cortador^{*3} Presencia o no de materia prima depositada en el molino después del tratamiento de molido^{*4} Relación en peso de producto de medida inferior de producto molido que pasa a través de un tamiz de 75 µm que se obtuvo después del tratamiento de molido.

10

Ejemplos comparativos 8 a 13

Se usaron la granza usada en el ejemplo 6 (ejemplo comparativo 8) y la paja de arroz usada en el ejemplo 5 (ejemplo comparativo 10) respectivamente como materias primas que contienen celulosa y se sometieron al mismo tratamiento de extrusor de doble husillo que se describe anteriormente.

Además, se usaron el cartón ondulado usado en el ejemplo 4 (ejemplo comparativo 9), las revistas usadas en el ejemplo 13 (ejemplo comparativo 11), el papel exento de madera usado en el ejemplo 8 (ejemplo comparativo 12) y los periódicos usados en el ejemplo 9 (ejemplo comparativo 13) respectivamente como materias primas que contienen celulosa, y se sometieron sucesivamente al mismo tratamiento de desmenuzadora y tratamiento de extrusor de doble husillo que se describe anteriormente.

Se sometieron las materias primas que contienen celulosa en polvo obtenidas después del tratamiento de extrusor de doble husillo a medidas de densidad aparente, tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X de las mismas, y se calculó la cristalinidad de cada uno de los materiales obtenidos a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida de los mismos. Se muestran los resultados en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 14

Se usó el papel exento de madera usado en el ejemplo 8 como materia prima que contiene celulosa, y se sometió al mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe anteriormente. A continuación, se cargaron 500 g del producto molido grueso resultante en un molino cortador "POWER MILL modelo P-02S", disponible en Dalton Co., Ltd., sin someter anteriormente el producto al tratamiento de extrusor y se trató en el mismo a una velocidad de rotación de 3000 rpm durante 0,5 h. La materia prima que contiene celulosa obtenida estaba en forma de una masa floculada con una densidad aparente de 32 kg/m³. A continuación, se cargó la materia prima que contiene celulosa floculada en el molino de tanque de agitación de tipo por lotes. Sin embargo, la cantidad de materia prima floculada que puede cargarse en el molino era solo de 22 g, debido a la alta voluminosidad de la misma. Después de terminada la carga, se sometió la materia prima floculada a tratamiento usando el molino de tanque de agitación de tipo por lotes en las mismas condiciones que se usaron en el ejemplo 1, obteniendo así un producto molido. Se pasó el producto molido así obtenido a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 µm. Se sometió el producto de medida inferior resultante del producto molido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo y se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 15

Se usaron los periódicos usados en el ejemplo 9 como materia prima que contiene celulosa, y se sometieron al mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe anteriormente. A continuación, se sometió el producto molido grueso resultante al mismo tratamiento que usa el molino cortador y después al mismo tratamiento que usa el molino de tanque de agitación de tipo por lotes que se describe en el ejemplo comparativo 14. Como resultado, se confirmó que la materia prima que contiene celulosa obtenida después del tratamiento que usa el molino cortador estaba en forma de una masa floculada con una densidad aparente del orden de 32 kg/m³, y que la cantidad de materia prima floculada que puede cargarse en el molino de tanque de agitación de tipo por lotes era de solo 23 g debido a la alta voluminosidad de la misma. Se pasó el producto molido así obtenido a través de un tamiz con un tamaño de malla de 75 µm. Se sometió el producto de medida inferior resultante del producto molido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo y se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 4.

Ejemplo comparativo 16

Se usó el cartón ondulado usado en el ejemplo 4 como materia prima que contiene celulosa, y se sometió al mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe anteriormente. A continuación, se sometió el producto molido grueso resultante al mismo tratamiento que usa el molino cortador y después al mismo tratamiento que usa el molino de tanque de agitación de tipo por lotes que se describe en el ejemplo comparativo 14. Como resultado, se confirmó que la materia prima que contiene celulosa obtenida después del tratamiento que usa el molino cortador estaba en forma de una masa floculada de una densidad aparente del orden de 33 kg/m³, y que la cantidad de materia prima floculada que puede cargarse en el molino de tanque de agitación de tipo por lotes era solo de 20 g, debido a la alta voluminosidad de la misma. Se pasó el producto molido así obtenido a través de un tamiz de tamaño de malla de 75 µm. Se sometió el producto de medida inferior resultante del producto molido a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X del mismo, y se calculó la cristalinidad del producto a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 4.

Ejemplos comparativos 17 y 18

Se usaron los periódicos usados en el ejemplo 9 (ejemplo comparativo 17) y el cartón ondulado usado en el ejemplo 4 (ejemplo comparativo 18) respectivamente como materias primas que contienen celulosa, y se

sometieron al mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe anteriormente.

A continuación, se cargaron 500 g de los productos molidos gruesos resultantes en un molino cortador "POWER MILL modelo P-02S" disponible en Dalton Co., Ltd., y se trataron en el mismo a una velocidad de rotación de 3000 rpm durante 1,5 h. Como resultado, flocularon los productos molidos resultantes, no consiguiendo así obtener una celulosa descristalizada. Se calculó la cristalinidad de cada uno de los productos molidos obtenidos a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida de los mismos. Se muestran los resultados en la Tabla 4.

Ejemplos comparativos 19 y 20

Se usaron la paja de arroz usada en el ejemplo 5 (ejemplo comparativo 19) y la granza usada en el ejemplo 6 (ejemplo comparativo 20) respectivamente como materias primas que contienen celulosa.

A continuación, se sometieron las materias primas que contienen celulosa a tratamiento usando el molino cortador en las mismas condiciones como se usaron en el ejemplo comparativo 17, excepto por realizar el tratamiento durante 0,5 h. Como resultado, se confirmó que estaban contenidas partículas gruesas en los productos molidos resultantes, no consiguiendo así obtener una celulosa descristalizada. Se calculó la cristalinidad de cada uno de los productos molidos obtenidos a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida de los mismos. Se muestran los resultados en la Tabla 4.

Ejemplos comparativos 21 a 23

Se usaron los periódicos usados en el ejemplo 9 (ejemplo comparativo 21), el cartón ondulado usado en el ejemplo 4 (ejemplo comparativo 22) y el papel exento de madera usado en el ejemplo 8 (ejemplo comparativo 23) respectivamente como materias primas que contienen celulosa, y se sometieron al mismo tratamiento de desmenuzadora que se describe anteriormente.

A continuación, se cargaron 500 g de cada uno de los productos molidos gruesos resultantes en un molino de martillos "SAMPLE-MILL", disponible en Dalton Co., Ltd., y se trataron en el mismo a una velocidad de rotación de 13.500 rpm durante 0,5 h. Como resultado, flocularon los productos molidos obtenidos, no consiguiendo así obtener una celulosa descristalizada. Se calculó la cristalinidad de los productos molidos obtenidos a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida de los mismos. Se muestran los resultados en la Tabla 4.

TABLA 4-1

	Ejemplos comparativos				
	8	9	10	11	12
Clase de materia prima que contiene celulosa	Granza	Cartón ondulado	Paja de arroz	Revistas	Papel exento de madera
Uso o no del tratamiento de desmenuzadora	No usado	Usado	No usado	Usado	Usado
Tratamiento de extrusor de doble husillo					
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado
Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	660	660	660	660	660
Tamaño medio de partícula (µm) ⁻¹	85 ⁻¹	93 ⁻¹	82 ⁻¹	72 ⁻¹	71 ⁻¹
Densidad aparente (kg/m ³)*1	380 ⁻¹	216 ⁻¹	339 ⁻¹	431 ⁻¹	274 ⁻¹
Tratamiento de molido					
Uso o no del tratamiento	No usado	No usado	No usado	No usado	No usado
Clase de molino	-	-	-	-	-
Clase de medios de trituración	-	-	-	-	-
Cantidad de materia prima cargada (g)	-	-	-	-	-
Tiempo de tratamiento (h)	-	-	-	-	-
Propiedades de la materia prima después del molido					
Cristalinidad de celulosa de tipo I (%)	47	71	54	67	71
Aparición de depósito después del molido ^{*3}	-	-	-	-	-
Relación del peso pasado a través del tamiz de 75 µm al peso total cargado en el molino (% en peso) ^{*4}	-	-	-	-	-
Tamaño medio de partícula de la materia prima después del molido (µm)	85	93	82	72	71

TABLA 4-2

	Ejemplos comparativos				
	13	14	15	16	17
Clase de materia prima que contiene celulosa	Periódicos	Papel exento de madera	Periódicos	Cartón ondulado	Periódicos
Uso o no del tratamiento de desmenuzadora	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado
Tratamiento de extrusor de doble husillo					
Uso o no del tratamiento	Usado	No usado	No usado	No usado	No usado
Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	660	-	-	-	-
Tamaño medio de partícula (µm) ¹	61 ¹	-	-	-	-
Densidad aparente (kg/m ³)*1	303 ¹	32 ²	32 ²	33 ²	-
Tratamiento de molido					
Uso o no del tratamiento	No usado	Usado	Usado	Usado	Usado
Clase de molino	-	Molino de tanque de agitación	Molino de tanque de agitación	Molino de tanque de agitación	Molino cortador
Clase de medios de trituración	-	Circonia de 5 mm de diámetro	Circonia de 5 mm de diámetro	Circonia de 5 mm de diámetro	-
Cantidad de materia prima cargada (g)	-	22	23	20	500
Tiempo de tratamiento (h)	-	2,5	2,5	2,5	1,5
Propiedades de la materia prima después del molido					
Cristalinidad de celulosa de tipo I (%)	58	0	0	0	62
Aparición de depósito después del molido ³	-	Ninguno	Ninguno	Ninguno	-
Relación del peso pasado a través del tamiz de 75 µm al peso total cargado en el molino (% en peso) ⁴	-	85	89	86	-
Tamaño medio de partícula de la materia prima después del molido (µm)	61	28	23	23	Floculado

TABLA 4-3

5

	Ejemplos comparativos					
	18	19	20	21	22	23
Clase de materia prima que contiene celulosa	Cartón ondulado	Paja de arroz	Granza	Periódicos	Cartón ondulado	Papel exento de madera
Uso o no del tratamiento de desmenuzadora	Usado	No usado	No usado	Usado	Usado	Usado
Tratamiento de extrusor de doble husillo						
Uso o no del tratamiento	No usado	No usado	No usado	No usado	No usado	No usado
Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	-	-	-	-	-	-
Tamaño medio de partícula (µm) ¹	-	-	-	-	-	-
Densidad aparente (kg/m ³)	-	-	-	-	-	-
Tratamiento de molido						
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado
Clase de molino	Molino cortador	Molino cortador	Molino cortador	Molino de martillos	Molino de martillos	Molino de martillos
Clase de medios de trituración	-	-	-	-	-	-
Cantidad de materia prima cargada (g)	500	500	500	500	500	500

(continuación)

	Ejemplos comparativos					
	18	19	20	21	22	23
Tiempo de tratamiento (h)	1,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Propiedades de la materia prima después del molido						
Cristalinidad de celulosa de tipo I (%)	62	49	52	63	62	68
Aparición de depósito después del molido ^{*3}	-	-	-	-	-	-
Relación del peso pasado a través del tamiz de 75 µm al peso total cargado en el molino (% en peso) ^{*4}	-	-	-	-	-	-
Tamaño medio de partícula de la materia prima después del molido (µm)	Floculado	Partículas gruesas	Partículas gruesas	Floculado	Floculado	Floculado

Notas

*1 Tamaño medio de partícula o densidad aparente de la pasta después de tratamiento de extrusor de doble husillo

*2 Densidad aparente de la materia prima después del tratamiento de molino cortador

*3 Presencia o no de materia prima depositada en el molino después del tratamiento de molido

*4 Relación en peso de producto de medida inferior de producto molido que pasa a través de un tamiz de 75 µm que se obtiene después del tratamiento de molido.

A partir de las Tablas 1 a 4, se confirmó que los procesos para la producción de celulosas descristalizadas según los ejemplos 1 a 13 podían producir una celulosa descristalizada con una cristalinidad reducida de manera eficaz y que eran por lo tanto de excelente productividad en comparación con aquellos según los ejemplos comparativos 1 a 23.

Ejemplo 2-2

[Tratamiento de desmenuzadora y tratamiento de extrusor]

Se usó la pasta laminar usada en el ejemplo 1 como materia prima que contiene celulosa y se sometió al tratamiento de desmenuzadora y después el tratamiento de extrusor de doble husillo en las mismas condiciones que se usan en el ejemplo 1. Como resultado, se confirmó que la pasta obtenida después del tratamiento de extrusor tenía un tamaño medio de partícula de 121 µm y una densidad aparente de 254 kg/m³.

[Tratamiento de molino vibratorio]

Se cargaron 100 g de la pasta recortada resultante en el molino vibratorio "MB-1", disponible en Chuo Kakohki Co., Ltd., (capacidad de recipiente total: 3,5 l), y se trataron en el mismo a una amplitud de vibración de 8 mm y una velocidad de rotación circular de 1200 cpm durante 2 h en condiciones tales que se relleno el molino vibratorio con 16 barras de acero inoxidable cada una con una forma de sección circular, un diámetro de 25 mm y una longitud de 218 mm (relación de relleno: 49 %). La celulosa descristalizada obtenida después del tratamiento que usaba el molino vibratorio tenía un tamaño medio de partícula de 57 µm. También, la temperatura de la celulosa descristalizada resultante tras la terminación del tratamiento de molino vibratorio era del orden de 85 °C, debido al calor generado en el tratamiento.

Después de terminado el tratamiento, no se observó pasta depositada sobre la superficie de la pared interna y fondo del molino vibratorio. Se sacó la celulosa descristalizada así obtenida del molino vibratorio y se sometió a medidas de tamaño medio de partícula e intensidad de difracción de rayos X de la misma. Se calculó la cristalinidad de la celulosa descristalizada a partir de la intensidad de difracción de rayos X medida. Se muestran los resultados en la Tabla 5.

Ejemplo 3-2

Se repitió el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 2-2, excepto por rellenar el molino vibratorio con 13 barras de acero inoxidable cada una con una forma de sección circular, un diámetro de 30 mm y una longitud de 218 mm (relación de relleno: 57 %) y hacer funcionar el molino de vibración durante 1 h, obteniendo así una celulosa descristalizada. Se muestran los resultados en la Tabla 5.

Ejemplo 4-2

Se repitió el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 2-2, excepto por rellenar el molino vibratorio con

14 barras de acero inoxidable (relación de relleno: 62 %), obteniendo así una celulosa descristalizada. Se muestran los resultados en la Tabla 5.

Ejemplo 5-2

Se repitió el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 2-2, excepto por rellenar el molino vibratorio con 8 barras de acero inoxidable cada una de un diámetro de 36 mm y una longitud de 218 mm (relación de relleno: 51 %) y hacer funcionar el molino vibratorio durante 1 h, obteniendo así una celulosa descristalizada. Se muestran los resultados en la Tabla 5.

Ejemplo 17-2

Se repitió el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 2-2, excepto por rellenar el molino vibratorio con 11 barras de acero inoxidable cada una de un diámetro de 30 mm y una longitud de 218 mm (relación de relleno: 48 %) y hacer funcionar el molino vibratorio durante 3 h, obteniendo así una celulosa descristalizada. Por su parte, el contenido de agua de la pasta obtenida después del tratamiento de extrusor y al cargarse al molino vibratorio fue de 4,1 % en peso. Se muestran los resultados en la Tabla 5.

TABLA 5

	Ejemplos				
	2-2	3-2	4-2	5-2	17-2
Clase de materia prima que contiene celulosa	Pasta	Pasta	Pasta	Pasta	Pasta
Uso o no del tratamiento de desmenuzadora	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado
Tratamiento de extrusor de doble husillo					
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado
Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	660	660	660	660	660
Tamaño medio de partícula (µm) ^{*1}	121 ^{*1}	121 ^{*1}	121 ^{*1}	121 ^{*1}	121 ^{*1}
Densidad aparente (kg/m ³)*1	254 ^{*1}				
Tratamiento de molido					
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado	Usado	Usado
Clase de molino	Molino vibratorio				
Forma de los medios de trituración en el recipiente	Barra (forma cilíndrica)				
Diámetro de barra (mm)	25	30	25	36	30
Número de barras	16	13	14	8	11
Cantidad de pasta cargada (g)	100	100	100	100	100
Tiempo de tratamiento (h)	2	1	2	1	3
Evaluación					
Cristalinidad de celulosa de tipo I (%)	0	0	0	0	0
Aparición de depósito después del molido ^{*2}	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Tamaño medio de partícula de la materia prima después del molido (µm) ^{*3}	57	68	88	55	57

Notas

*1 Tamaño medio de partícula o densidad aparente de la pasta después de tratamiento de extrusor de doble husillo

*2 Presencia o no de materia prima depositada en el molino vibratorio después del tratamiento de molino vibratorio

*3 Tamaño medio de partícula de celulosa descristalizada obtenida después del tratamiento de molino vibratorio

Ejemplo 6-2

Se realizó el mismo tratamiento de molino vibratorio que se describe en el ejemplo 2-2, excepto por usar 78 g de materia prima que contiene celulosa molida gruesa (cristalinidad: 84 %; densidad aparente: 111 kg/m³) obtenida sometiendo el cartón ondulado usado en el ejemplo 4 al mismo tratamiento de desmenuzadora, rellenando el molino vibratorio con 10 barras de acero inoxidable cada una de sección de forma circular, un diámetro de 30 mm y una longitud de 218 mm (relación de relleno: 44 %), y haciendo funcionar el molino vibratorio durante 2 h, obteniendo así una celulosa descristalizada. Se muestran los resultados en la Tabla 6.

Ejemplo 10-2

Se usó la granza usada en el ejemplo 6 como materia prima que contiene celulosa y se sometió al mismo tratamiento de extrusor de doble husillo que se describe en el ejemplo 2-2, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo. La materia prima que contiene celulosa en polvo obtenida después del tratamiento de extrusor de doble husillo tenía una cristalinidad de 47 %.

A continuación, se sometieron 100 g de la materia prima que contiene celulosa en polvo así obtenida al mismo tratamiento de molino vibratorio que se describe en el ejemplo 6-2, excepto porque se rellena el molino vibratorio con 11 barras de acero inoxidable cada una de sección de forma circular, un diámetro de 30 mm y una longitud de 218 mm (relación de relleno: 48 %), obteniendo así una celulosa descristalizada. Se muestran los resultados en la Tabla 6.

Ejemplo 11-2

Se usaron los periódicos usados en el ejemplo 9 como materia prima que contiene celulosa y se sometieron sucesivamente al mismo tratamiento de desmenuzadora y tratamiento de extrusor de doble husillo que se describe anteriormente, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo. La materia prima que contiene celulosa en polvo obtenida después del tratamiento de extrusor de doble husillo tenía una cristalinidad de 56 %.

A continuación, se sometió la materia prima que contiene celulosa en polvo así obtenida a tratamiento de molino vibratorio en las mismas condiciones usadas en el ejemplo 10-2, obteniendo así una celulosa descristalizada. Se muestran los resultados en la Tabla 6.

Ejemplo 12-2

Se usaron las revistas usadas en el ejemplo 13 como materia prima que contiene celulosa y se sometieron sucesivamente al mismo tratamiento de desmenuzadora y tratamiento de extrusor de doble husillo que se describe en los ejemplos 11-2, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo. La materia prima que contiene celulosa en polvo obtenida después del tratamiento de extrusor de doble husillo tenía una cristalinidad de 67 %. A continuación, se sometió la materia prima que contiene celulosa en polvo así obtenida a tratamiento de molino vibratorio en las mismas condiciones usadas en el ejemplo 10-2, obteniendo así una celulosa descristalizada. Se muestran los resultados en la Tabla 6.

Ejemplo 13-2

Se usó el papel exento de madera usado en el ejemplo 8 como materia prima que contiene celulosa y se sometió sucesivamente al mismo tratamiento de desmenuzadora y tratamiento de extrusor de doble husillo que se describe en el ejemplo 11-2, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo. La materia prima que contiene celulosa en polvo obtenida después del tratamiento de extrusor de doble husillo tenía una cristalinidad de 67 %. A continuación, se sometió la materia prima que contiene celulosa en polvo así obtenida a tratamiento de molino vibratorio en las mismas condiciones que las usadas en el ejemplo 10-2, obteniendo así una celulosa descristalizada. Se muestran los resultados en la Tabla 6.

Ejemplo 14-2

Se cargaron 500 g de granza usada en el ejemplo 10 como materia prima que contiene celulosa en el molino de martillos "SAMPLE-MILL", disponible en Dalton Co., Ltd., y se trataron en el mismo a una velocidad de rotación de 13.500 rpm durante 0,5 h. La materia prima que contiene celulosa así tratada tenía una densidad aparente de 380 kg/m³ y un tamaño medio de partícula de 148 µm. A continuación, se sometió la materia prima que contiene celulosa a tratamiento de molino vibratorio en las mismas condiciones que las usadas en el ejemplo 10-2, obteniendo así una celulosa descristalizada. Por su parte, el contenido de agua de la materia prima que contiene celulosa obtenida después del tratamiento de molino de martillos y al cargarse en el molino vibratorio era de 8,6 % en peso. Se muestran los resultados en la Tabla 6.

Ejemplo 15-2

Se cargaron 500 g de paja de arroz usada en el ejemplo 5 como materia prima que contiene celulosa en un molino de martillos "SAMPLE-MILL", disponible en Dalton Co., Ltd., y se trataron en el mismo a una velocidad de rotación de 13.500 rpm durante 0,5 h. La materia prima que contiene celulosa así tratada tenía una densidad aparente de 76 kg/m³ y un tamaño medio de partícula de 148 µm. A continuación, se sometió la materia prima que contiene celulosa a tratamiento de molino vibratorio en las mismas condiciones que se usan en el ejemplo 10-2, obteniendo así una celulosa descristalizada. Por su parte, el contenido de agua de la materia prima que contiene celulosa obtenida después del tratamiento de molino de martillos y al cargarse en el molino vibratorio era de 6,5 % en peso. Se muestran los resultados en la Tabla 6.

Ejemplo 16-2

ES 2 515 165 T3

Se usaron 500 g de fibras de coco (contenido de celulosa: 63 % en peso; contenido de agua: 7,4 % en peso; tamaño: aproximadamente 5 cm×5 cm×5 cm) como materia prima que contiene celulosa, y se sometieron al mismo tratamiento de extrusor de doble husillo que se describe en el ejemplo 2-2, obteniendo así una materia prima que contiene celulosa en polvo. La cristalinidad de la materia prima que contiene celulosa obtenida después del tratamiento de extrusor de doble husillo era de 42 %.

A continuación, se realizó el mismo tratamiento de molino vibratorio que se describe en el ejemplo 6-2, excepto por usar 40 g de la materia prima que contiene celulosa así obtenida y rellenar el molino vibratorio con barras (relación de relleno: 44 %), obteniendo así una celulosa descristalizada. Se muestran los resultados en la Tabla 6.

TABLA 6-1

	Ejemplos			
	6-2	10-2	11-2	12-2
Clase de materia prima que contiene celulosa	Cartón ondulado	Granza	Periódicos	Revistas
Uso o no del tratamiento de desmenuzadora	Usado	No usado	Usado	Usado
Tratamiento de extrusor de doble husillo				
Uso o no del tratamiento	No usado	Usado	Usado	Usado
Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	-	660	660	660
Tamaño medio de partícula (µm) ^{*1}	-	85 ^{*1}	61 ^{*1}	72 ^{*1}
Densidad aparente (kg/m ³)*1	111 ^b	380 ^{*1}	303 ^{*1}	431 ^{*1}
Pretratamiento distinto de tratamiento de extrusor de doble husillo	No usado	No usado	No usado	No usado
Tratamiento de molido				
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado	Usado
Clase de molino	Molino vibratorio	Molino vibratorio	Molino vibratorio	Molino vibratorio
Forma de los medios de trituración en el recipiente	Barra	Barra	Barra	Barra
Diámetro de barra (mm)	30	30	30	30
Número de barras	10	11	11	11
Cantidad de materia prima cargada (g)	78	100	100	100
Tiempo de tratamiento (h)	2	2	2	2
Propiedades de la materia prima después del molido ³				
Cristalinidad de celulosa de tipo I (%)	0	0	0	5
Aparición de depósito después del molido ²	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Tamaño medio de partícula de la materia prima después del molido (µm)	61	48	55	38

TABLA 6-2

	Ejemplos			
	13-2	14-2	15-2	16-2
Clase de materia prima que contiene celulosa	Papel exento de madera	Granza	Paja de arroz	Fibras de coco
Uso o no del tratamiento de desmenuzadora	Usado	No usado	No usado	Usado
Tratamiento de extrusor de doble husillo				
Uso o no del tratamiento	Usado	No usado	No usado	Usado
Velocidad de cizallamiento (s ⁻¹)	660	-	-	660
Tamaño medio de partícula (µm) ^{*1}	71 ^{*1}	148 ^b	148 ^b	204 ^{*1}
Densidad aparente (kg/m ³)*1	274 ^{*1}	380 ^{*5}	176 ^{*5}	152 ^{*1}
Pretratamiento distinto de tratamiento de extrusor de doble husillo	No usado	Usado ⁴	Usado ⁴	No usado
Tratamiento de molido				
Uso o no del tratamiento	Usado	Usado	Usado	Usado
Clase de molino	Molino vibratorio	Molino vibratorio	Molino vibratorio	Molino vibratorio
Forma de los medios de trituración en el recipiente	Barra	Barra	Barra	Barra
Diámetro de barra (mm)	30	30	30	30

(continuación)

	Ejemplos			
	13-2	14-2	15-2	16-2
Número de barras	11	11	11	10
Cantidad de materia prima cargada (g)	100	100	100	40
Tiempo de tratamiento (h)	2	2	2	2
Propiedades de la materia prima después del molido ^{*3}				
Cristalinidad de celulosa de tipo I (%)	0	12	6	21
Aparición de depósito después del tratamiento ^{*2}	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Tamaño medio de partícula de la materia prima después del molido (µm)	42	52	40	76

Notas

^{*1} Tamaño medio de partícula o densidad aparente de la materia prima después de tratamiento de extrusor de doble husillo

5 ^{*2} Presencia o no de materia prima depositada en el molino vibratorio después del tratamiento de molino vibratorio

^{*3} Propiedades de la materia prima obtenida después del tratamiento de molino vibratorio

^{*4} Tratamiento de molino de martillos

^{*5} Tamaño medio de partícula o densidad aparente de la materia prima después del tratamiento de molino de martillos

10 ^{*6} Densidad aparente de la materia prima después del tratamiento de desmenuzadora

A partir de las Tablas 3 a 6, se confirmó que los procesos para la producción de celulosas descristalizadas según los ejemplos 2-2 a 17-2 podían producir una celulosa descristalizada con una cristalinidad reducida de manera eficaz, y por lo tanto tenían una excelente productividad en comparación con aquellos según los ejemplos comparativos 1 a 23. Además, a partir de la comparación entre el ejemplo 2-2 y el ejemplo comparativo 1, se confirmó que el proceso que usa barras como medios de trituración para el molino vibratorio según la presente invención podía producir dicha celulosa descristalizada, cuya cristalinidad se reducía a 0 % de manera eficaz.

15

Aplicabilidad industrial

20

El proceso para producir una celulosa descristalizada según la presente invención tiene una excelente productividad y posibilita producir de manera eficaz una celulosa descristalizada cuya cristalinidad de celulosa de tipo I se reduce a 33 % o menos. La celulosa descristalizada así producida de la presente invención es especialmente útil como material industrial tal como materia prima de éteres de celulosa, cosméticos, comestibles y materiales de biomasa.

25

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una celulosa descristalizada a partir de una materia prima que comprende una celulosa con una cristalinidad de celulosa de tipo I de más de 33 %, calculada a partir de la fórmula siguiente (1):

5

$$\text{Cristalinidad de celulosa de tipo I (\%)} = [(I_{22,6} - I_{18,5}) / I_{22,6}] \times 100 \quad (1)$$

en la que $I_{22,6}$ es la intensidad de difracción de un plano reticular (plano 002) medido a un ángulo de difracción 2θ de $22,6^\circ$ en análisis de difracción de rayos X; e $I_{18,5}$ es la intensidad de difracción de un resto amorfo medido a un ángulo de difracción 2θ de $18,5^\circ$ en análisis de difracción de rayos X, comprendiendo dicho proceso la etapa de tratar la materia prima que contiene celulosa usando un molino de tipo de medio para reducir la cristalinidad de celulosa de tipo I de la celulosa a 33 % o menos, en el que el molino de tipo de medio es un molino vibratorio que usa barras, la materia prima que contiene celulosa tiene una densidad aparente de 100 a 500 kg/m³ y el contenido de celulosa en un residuo obtenido retirando agua de la materia prima que contiene celulosa es de 20 % en peso o más.

10

15

2. El proceso según la reivindicación 1, en el que la materia prima que contiene celulosa tiene un tamaño medio de partícula de 0,01 a 1 mm.

20

3. El proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que la materia prima que contiene celulosa es un material tratado con un extrusor.

4. El proceso según la reivindicación 3, en el que el extrusor es un extrusor de doble husillo.

25

5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la materia prima que contiene celulosa es una pasta.