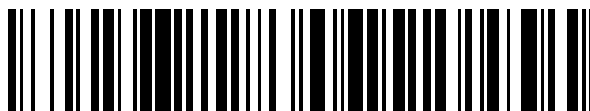


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 772 850**

51 Int. Cl.:

D21D 1/30 (2006.01)

D21C 9/00 (2006.01)

D21H 11/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2015 PCT/US2015/029396**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15171714**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2015 E 15789871 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 3140454**

54 Título: **Producción de alta eficiencia de celulosa nanofibrilada**

30 Prioridad:

07.05.2014 US 201461989893 P

22.10.2014 US 201462067053 P

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

08.07.2020

73 Titular/es:

UNIVERSITY OF MAINE SYSTEM BOARD OF TRUSTEES (100.0%)

**15 Estabrooke Drive
Orono, ME 04469, US**

72 Inventor/es:

**BILODEAU, MICHAEL A. y
PARADIS, MARK A.**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 772 850 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

Producción de alta eficiencia de celulosa nanofibrilada

Aplicaciones relacionadas

5 Esta solicitud reivindica prioridad a la solicitud provisional 61/989,893 presentada el 7 de mayo de 2014, y a la solicitud provisional 62/067,053 presentada el 22 de octubre de 2014.

Antecedentes de la invención

10 La presente invención se refiere en general al campo del procesamiento de pulpa celulósica, y más específicamente al procesamiento de pulpa celulósica para preparar fibras de nanocelulosa, también conocidas en la literatura como fibras microfibriladas, microfibrillas y nanofibrillas. A pesar de esta variabilidad en la literatura, la presente invención es aplicable a fibras microfibriladas, microfibrillas y nanofibrillas, independientemente de las dimensiones físicas reales.

Se ha demostrado que las celulosas nanofibriladas son útiles como materiales de refuerzo en madera y compuestos poliméricos, como recubrimientos de barrera para papel, cartón y otros sustratos, y como un aditivo de fabricación de papel para controlar la porosidad y las propiedades dependientes de la unión.

15 Convencionalmente, las pulpas químicas producidas usando procedimientos de cocción de Kraft, soda o sulfitos se han blanqueado con agentes blanqueadores que contienen cloro. Aunque el cloro es un agente blanqueador muy eficaz, los efluentes de los procedimientos de blanqueo con cloro contienen grandes cantidades de cloruros producidos como subproducto de estos procedimientos. Estos cloruros corroen fácilmente el equipo de procesamiento, requiriendo de este modo el uso de materiales costosos en la construcción de plantas de blanqueo. Además, existen preocupaciones sobre los posibles efectos ambientales de los compuestos orgánicos clorados en los efluentes de las plantas de
20 blanqueo. Otros procedimientos de pretratamiento conocidos incluyen compuestos a base de oxígeno, tales como ozono, peróxido y oxígeno, con el fin de deslignificar, esto es, blanquear la pulpa.

25 Sin embargo, el blanqueo y otros tratamientos previos de las pulpas son distintos y, por sí mismos, no dan como resultado la liberación de fibras de nanocelulosa. Por lo general se requiere una refinación u homogeneización mecánica adicional, y los procedimientos de refinación generalmente se dividen en alta y baja consistencia, que se refiere al contenido de sólidos de la lechada de pulpa que se está considerando. La refinación de baja consistencia generalmente consiste en 2-6% en peso de sólidos. La refinación mecánica requiere una gran cantidad de energía para romper mecánica y físicamente las fibras de celulosa en fragmentos más pequeños. La energía requerida es una mezcla compleja de muchas variables relacionadas con el refinador en sí, la mezcla de pulpa que se va a refinar y la configuración de las cuchillas o placas del refinador. Según una teoría popular, la carga de borde específica (SEL) es una medida útil de la "intensidad" del refinado. Contempla tanto el número de impactos como la intensidad de los
30 impactos que una fibra "recibe" durante una revolución de las placas de refinación. El número de impactos (como una tasa) está relacionado con la configuración de la cuchilla y viene dado por la longitud total del filo por rotación (CEL) y la velocidad de rotación. La intensidad de tales impactos está relacionada con la energía transferida a la fibra, o consumo de energía "neto", y está dada por la potencia total aplicada menos la potencia sin carga, o $(p-p^0)$. Por lo tanto, la SEL puede definirse como la energía eficaz gastada por cruce de barra por unidad de longitud de barra. La definición matemática se muestra en la siguiente ecuación, donde Ω es la velocidad de rotación del refinador y otros términos son los definidos anteriormente.

$$SEL = (p - p^0) / \Omega * CEL.$$

Las unidades SEL se dan en vatios-segundos/metro (Ws/m) o los julios/metro equivalentes (J/m).

40 Con frecuencia, se requieren múltiples etapas de homogeneización o refinación, o ambas, para lograr una fibrilla de celulosa de tamaño nano. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 7,381,294 de Suzuki et al. describe procedimientos de refinación de múltiples etapas que requieren 10 o más, y hasta 30-90 pases de refinación. Los pases o etapas de refinación pueden usar las mismas o diferentes condiciones. El procedimiento descrito por Suzuki et al generalmente produce fibras que tienen una longitud de 0.2 mm o menos, en muchos pases de refinador, lo que resulta
45 en un consumo de energía específico muy alto, tanto para operaciones de bombeo como de refinación. La enseñanza de Suzuki no tiene en cuenta la intensidad de los impactos y no calcula la SEL.

El documento US 2014/0057105 proporciona un segundo ejemplo a Pande et al. en el que las fibras se refinan en una o más etapas para aumentar el área de superficie hidrodinámica sin una reducción sustancial en la longitud de la fibra.

50 Sería ventajoso si se pudieran desarrollar procedimientos mejorados para el procesamiento de pulpa celulósica, particularmente un procedimiento que redujera la energía requerida para producir nanofibrillas. Las fibras más largas también se prefieren para algunas aplicaciones.

Resumen de la invención

Se ha desarrollado un nuevo método para aislar celulosa nanofibrilada de materiales lignocelulósicos a volúmenes comercialmente significativos. El método emplea una serie de tratamientos mecánicos específicos que reducen significativamente la energía requerida para producir la celulosa nanofibrilada en comparación con la técnica anterior.

La invención se define en la reivindicación 1.

5 La SEL inicial producida al operar el primer refinador es aproximadamente 2 a 40 veces mayor que la SEL inicial producida al operar el segundo refinador, por ejemplo, aproximadamente 5 a 30 veces mayor, o aproximadamente 6 a 20 veces mayor. En algunas realizaciones, la primera SEL inicial está en el intervalo desde aproximadamente 1.5 a aproximadamente 8.0 J/m, por ejemplo desde aproximadamente 2.0 a aproximadamente 5.0 J/m; mientras que la SEL inicial del segundo refinador es generalmente inferior a 1.5 J/m, por ejemplo, inferior a 1.0 J/m o desde aproximadamente 0.05 a aproximadamente 0.95 J/m.

10 En algunas realizaciones, la configuración de cuchillas separadas por ranuras en las placas del primer refinador tiene una CEL más baja que la CEL de la configuración de cuchillas separadas por ranuras en las placas del segundo refinador. Las cuchillas y las ranuras tienen inherentemente anchos. En algunas realizaciones, la proporción de ancho de cuchilla:ranura de las placas del primer refinador es mayor que la proporción de ancho de cuchilla:ranura de las placas del segundo refinador. Por ejemplo, la proporción de ancho de la cuchilla:ranura de las primeras placas de refinador puede ser mayor que 1.0 y la proporción de ancho de la cuchilla:ranura de la segunda placa de refinador puede ser inferior a 1.0

Otras ventajas y características son evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

20 Los dibujos adjuntos, incorporados en este documento y que forman parte de la especificación, ilustran la presente invención en sus diversos aspectos y, junto con la descripción, sirven para explicar los principios de la invención. En los dibujos, el grosor de las líneas, capas y regiones se puede exagerar para mayor claridad.

La figura 1 es una ilustración esquemática que muestra algunos de los componentes de una fibra celulósica tal como la madera.

25 Las figuras 2A a 2F son vistas de diversas configuraciones de placa de disco útiles en el refinado de discos según la invención.

Las figuras 3A a 3F son vistas de diversas configuraciones de placa de disco útiles en el refinado de discos según la invención.

30 La figura 4 es un gráfico que muestra los efectos del patrón de placa y la alta carga de borde específica de la primera etapa sobre la energía requerida para lograr un determinado porcentaje de nivel de finos o calidad de celulosa fibrilada.

La figura 5 es un gráfico que muestra la proporción entre el % de finos y la longitud de la fibra de acuerdo con una realización de la invención.

Las figuras 6-11 son gráficos de resultados de datos de productos de papel y sus propiedades.

35 Diversos aspectos de esta invención serán evidentes para los expertos en el arte a partir de la siguiente descripción detallada de la realización preferida, cuando se lea a la luz de los dibujos adjuntos.

Descripción detallada

40 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en este documento tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por un experto en el arte a la que pertenece la invención. Aunque cualquier método y material similar o equivalente a los descritos en este documento se puede usar en la práctica o prueba de la presente invención, los métodos y materiales preferidos se describen en este documento.

45 Los intervalos numéricos, las medidas y los parámetros usados para caracterizar la invención, por ejemplo, grados angulares, cantidades de ingredientes, pesos moleculares de polímeros, condiciones de reacción (pH, temperaturas, niveles de carga, etc.), dimensiones físicas, etc. son necesariamente aproximaciones; y, aunque se informan con la mayor precisión posible, contienen inherentemente imprecisión derivada de sus respectivas mediciones. En consecuencia, todos los números que expresan intervalos de magnitudes, tal como se usan en la especificación y las reivindicaciones, se deben entender modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Se entiende que todos los intervalos numéricos incluyen todos los subintervalos incrementales posibles dentro de los límites exteriores del intervalo. De este modo, un intervalo de 30 a 90 unidades describe, por ejemplo, 35 a 50 unidades, 45 a 85 unidades y 40 a 80 unidades, etc. A menos que se defina lo contrario, los porcentajes son % p/p.

50 Materiales celulósicos

La celulosa, el componente principal de los "materiales celulósicos", es el compuesto orgánico más común en el planeta. El contenido de celulosa del algodón es aproximadamente 90%; El contenido de celulosa de la madera es aproximadamente 40-50%, dependiendo del tipo de madera. Los "materiales celulósicos" incluyen fuentes nativas de celulosa, así como fuentes parcial o totalmente deslignificadas. Las pulpas de madera son una fuente común, pero no exclusiva, de materiales celulósicos.

La figura 1 presenta una ilustración de algunos de los componentes de la madera, comenzando con un árbol completo en la esquina superior izquierda y moviéndose hacia la derecha a través de la fila superior, aumentando cada vez más las secciones como se indica para llegar a un diagrama de estructura celular en la parte superior derecha. El procedimiento de aumento continúa hacia abajo hasta la estructura de la pared celular, en la que S1, S2 y S3 representan diversas capas secundarias, P es una capa primaria y ML representa una laminilla del medio. Moviéndose a la izquierda en la fila inferior, el aumento continúa hasta las cadenas de celulosa en la parte inferior izquierda. La ilustración varía en escala en más de 10 órdenes de magnitud, desde árboles que pueden tener 10 metros de altura, a través de anillos de crecimiento de milímetros (mm) y estructuras celulares micronizadas (μm), hasta microfibrillas y cadenas de celulosa que son dimensiones nanométricas (nm). En la estructura de matriz de fibrillas de las paredes celulares de algunas maderas, las largas fibrillas de polímeros de celulosa se combinan con polisacáridos de 5 y 6 miembros, hemicelulosas y lignina.

Como se representa en la figura 1, la celulosa es un polímero derivado de unidades de D-glucosa, que se condensa a través de enlaces beta (1-4)-glicosídicos. Este motivo de enlace es diferente de los enlaces alfa (1-4)-glicosídicos presentes en el almidón, el glucógeno y otros carbohidratos. Por lo tanto, la celulosa es un polímero de cadena lineal: a diferencia del almidón, no se produce enrollamiento o ramificación, y la molécula adopta una conformación en forma de varilla alargada y bastante rígida, con la ayuda de la conformación ecuatorial de los residuos de glucosa. Los múltiples grupos hidroxilo en una molécula de glucosa de una cadena forman enlaces de hidrógeno con átomos de oxígeno en la misma o en una cadena vecina, manteniendo firmemente las cadenas de celulosa juntas y formando nanofibrillas elementales. Las nanofibrillas de celulosa (CNF) se mantienen juntas de manera similar en fibrillas más grandes conocidas como microfibrillas; y las microfibrillas se mantienen juntas en haces o agregados en la matriz como se muestra en la figura 1. Estas fibrillas y agregados proporcionan materiales celulósicos con alta resistencia a la tracción, lo cual es importante en las paredes celulares que confieren rigidez a las células de la planta.

Como se señaló, muchas maderas también contienen lignina en sus paredes celulares, lo que les da a las maderas un color más oscuro. De este modo, muchas pulpas de madera se blanquean para blanquear la pulpa para usarla en papel y muchos otros productos. La lignina es un material polimérico tridimensional que une las fibras celulósicas y también se distribuye dentro de las fibras mismas. La lignina es en gran parte responsable de la resistencia y rigidez de las plantas.

Para uso industrial, la celulosa se obtiene principalmente de pulpa de madera y algodón, y se usa principalmente en cartón y papel. Sin embargo, las nanofibrillas de celulosa más finas (CNF) o la celulosa microfibrilada (MFC), una vez liberadas de las plantas leñosas, están encontrando nuevos usos en una amplia variedad de productos. Por ejemplo, las fibras de nanocelulosa todavía encuentran utilidad en la industria del papel y el cartón, como fue el caso de la pulpa tradicional. Sin embargo, sus propiedades de rigidez y resistencia han encontrado innumerables usos más allá de los usos tradicionales de pulpa. Las nanofibras de celulosa tienen muchas ventajas sobre otros materiales: son naturales y biodegradables, dándoles una menor toxicidad y mejores opciones de "fin de vida útil" que muchos nanomateriales y sistemas actuales; su química de superficie es bien entendida y compatible con muchos sistemas existentes, incluidos los ecosistemas; y son comercialmente escalables. Por ejemplo, los recubrimientos, barreras y películas se pueden fortalecer mediante la inclusión de fibras de nanocelulosa. Los compuestos y refuerzos que tradicionalmente podrían emplear fibras de vidrio, minerales, cerámicas o de carbono, pueden emplear adecuadamente fibras de nanocelulosa.

La alta superficie de estas nanofibras los hace muy adecuados para la absorción y el empapado de líquidos, lo cual es una propiedad útil en productos higiénicos y médicos, envasado de alimentos y en operaciones de recuperación de aceite. También son capaces de formar geles suaves y cremosos que encuentran aplicación en cosméticos, productos médicos y alimenticios.

Procedimientos generales de pulpa y blanqueo

La madera se convierte en pulpa principalmente para uso en la fabricación de papel. La pulpa comprende fibras de madera capaces de ser suspendidas o suspendidas y luego depositadas en una pantalla para formar una hoja de papel. Hay dos tipos principales de técnicas de pulpa: pulpa mecánica y pulpa química. En la fabricación de pasta mecánica, la madera se separa físicamente en fibras individuales. En la fabricación de pasta química, las astillas de madera se digieren con soluciones químicas para solubilizar una parte de la lignina y para permitir de este modo su eliminación. Los procedimientos de pulpa química comúnmente usados incluyen: (a) el procedimiento de sulfato (también conocido como "kraft"), (b) el procedimiento de sulfito y (c) el procedimiento de soda. No es necesario describir estos procedimientos aquí, ya que están bien descritos en la literatura, incluidos Smook, Gary A., Handbook for Pulp & Paper Technologists, Tappi Press, 1992 (especialmente el Capítulo 4) y el artículo: "Overview of the Wood Pulp Industry," Market Pulp Association, 2007. El procedimiento kraft es el más comúnmente usado e implica la digestión de las astillas de madera en una solución acuosa de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. La pulpa de madera producida en el procedimiento de pulpa generalmente se separa en una masa fibrosa y se lava.

La pulpa de madera después del procedimiento de pulpa es de color oscuro porque contiene lignina residual que no se elimina durante la digestión. La pulpa ha sido modificada químicamente en pulpa para formar grupos cromóforos. Con el fin de aclarar el color de la pulpa, para que sea apropiada para la fabricación de papel blanco y también para el procesamiento posterior a nanocelulosa o MFC, la pulpa se somete por lo general, aunque no necesariamente, a una operación de blanqueo que incluye deslignificación y brillo de la pulpa. El objetivo tradicional de las etapas de deslignificación es eliminar el color de la lignina sin destruir las fibras de celulosa. La capacidad de un compuesto o procedimiento para eliminar selectivamente las ligninas sin degradar la estructura de celulosa se conoce en la literatura como "selectividad".

Procedimientos generales de MFC

10 Un procedimiento generalizado para producir nanocelulosa o celulosa fibrilada se describe en la Solicitud de Patente PCT No. WO 2013/188657.

15 El procedimiento incluye las etapas en las que la pulpa de madera se descompone mecánicamente en cualquier tipo de molino o dispositivo que muele las fibras aparte. Tales molinos son bien conocidos en la industria e incluyen, sin limitación, batidores Valley, refinadores de disco único, refinadores de disco doble, refinadores cónicos, que incluyen tanto ángulo refinadores cilíndricos, homogeneizadores, microfluidizadores y otros aparatos de molienda o molienda similares. Estos dispositivos mecánicos de refinación no necesitan describirse en detalle en este documento, ya que están bien descritos en la literatura, por ejemplo, Smook, Gary A., Handbook for Pulp & Paper Technologists, Tappi Press, 1992 (especialmente el capítulo 13). El estándar Tappi T 200 (sp 2010) describe un procedimiento para el procesamiento mecánico de pulpa usando un batidor. El procedimiento de descomposición mecánica, independientemente del tipo de instrumento, generalmente se conoce en la literatura como "refinado" o, a veces, genéricamente como "conminución".

25 Los refinadores de disco, que incluyen los refinadores de doble disco, y los refinadores cónicos se encuentran entre los dispositivos de refinación más comunes. Los refinadores de disco implican una o dos placas (también conocidas como "rotores") que son giratorias contra al menos otra placa (también conocido como "estator"). Algunas patentes que describen varias placas de refinación incluyen US 5,425,508 de Chaney, US 5,893,525 de Gingras, y US 7,779,525 de Matthew. Algunos ejemplos de refinadores de disco incluyen los refinadores Beloit DD 3000, Beloit DD 4000 o Andritz. Algunos ejemplos de refinadores cónicos incluyen refinadores Sunds JC01, Sunds J C 02, y Sunds JC03. Las placas tienen barras y ranuras en muchas y variadas configuraciones, como se muestra en las figuras 2A-2F y 3A a 3F. Las barras y ranuras se extienden en una dirección generalmente radial, pero por lo general en un ángulo (a menudo designado α) desde aproximadamente 10 a 20 grados con respecto a una línea radial verdadera. En algunas configuraciones, las barras y ranuras son continuas (por ejemplo, las figuras 2A, 2D, 3D y 3E); mientras que en otras realizaciones, las barras se escalonan para crear rutas de flujo de "extremo cerrado" que fuerzan la pulpa hacia arriba y sobre el borde de molienda de la barra (por ejemplo, las figuras 2B, 2C y 2E), a veces con rampas o bordes cónicos (por ejemplo, la figura 2E) que fuerzan la pulpa hacia arriba fuera del "extremo cerrado". En algunas realizaciones, las barras y ranuras pueden ser curvas (por ejemplo, la figura 3D) o en zigzag (por ejemplo, las figuras 3E y 3F). Las ranuras pueden ser continuas o interrumpidas (por ejemplo, la figura 3F). En algunas realizaciones, las barras y ranuras pueden cambiar el paso (el número de barras/ranuras por distancia de arco), progresando por lo general de menos ranuras más anchas cerca del centro a ranuras más abundantes y más estrechas hacia la periferia (por ejemplo, las figuras 3A a 3C).

40 Las dimensiones tales como la altura y el ancho de la barra (también conocida como cuchilla) y el ancho de la ranura se ilustran mejor en la figura 2F. La altura de la barra generalmente varía de 2 a 10 mm; y el ancho de barra/cuchilla por lo general varía de 1-6 mm. El ancho de la ranura generalmente varía de 1 a 6 mm. La proporción del ancho de la cuchilla al ancho de la ranura puede variar desde 0.3 a aproximadamente 4, más por lo general desde aproximadamente 0.5 a 2.0. Los diámetros del disco pueden variar desde aproximadamente 18 pulgadas (46 cm) a aproximadamente 42 pulgadas (107 cm), pero un disco de 24 pulgadas (61 cm) es un tamaño común. Independientemente de la configuración, la propiedad clave de cualquier disco o cono de refinador es la longitud total del filo que se presenta en una rotación (CEL), que se calcula a partir del número y el ángulo de las barras y el radio diferencial del sector que contiene las barras. Las cuchillas más finas con más barras de ancho más estrecho producen una CEL más grande y, a la inversa, las cuchillas más gruesas con menos barras de ancho más ancho producen una CEL más pequeña.

50 A medida que disminuye la longitud de la fibra, aumenta el % de finos. La figura 5 ilustra esto. Se puede seleccionar cualquier valor apropiado como punto final, por ejemplo al menos 80% de finos. Los puntos finales alternativos pueden incluir, por ejemplo, 70% de finos, 75% de finos, 85% de finos, 90% de finos, etc. De manera similar, se pueden usar longitudes de punto final de menos de 1.0 mm o menos de 0.5 mm o menos de 0.4 mm, como puede variar usando cualquiera de estos valores o intermedios. La longitud se puede tomar como la longitud promedio (el promedio ponderado por la longitud es más común), longitud mediana (50% decil) o cualquier otra longitud decil, tal como 90% menos de, 80% menos de, 70% menos de, etc. para cualquier longitud especificada arriba.

60 El alcance de la refinación se puede controlar durante el procedimiento por cualquiera de diversos medios. El Tappi standard T 271 om-02 (2002) describe los métodos que usan luz polarizada y también los diversos cálculos de longitud ponderada. Los instrumentos ópticos pueden proporcionar datos continuos relacionados con las distribuciones de longitud de fibra y porcentajes de finos, cualquiera de los cuales se puede usar para definir puntos finales para la etapa de refinación. Tales instrumentos se emplean como probadores estándar de la industria, tal como el analizador de

longitud de fibra TechPap Morphi. La refinación produce una distribución de longitudes de fibra y los instrumentos generalmente son capaces de informar la distribución, así como una o más de las diversas mediciones de longitud promedio.

5 La viscosidad de la lechada (a diferencia de la viscosidad intrínseca de la pulpa) también se puede usar como punto final para controlar la efectividad del tratamiento mecánico en la reducción del tamaño de las fibras de celulosa. La viscosidad de la lechada se puede medir de cualquier manera conveniente, tal como por un viscosímetro Brookfield.

Diseño energéticamente eficiente para la refinación de CNF

10 El procedimiento divulgado en esta especificación es suficientemente eficiente energéticamente como para ser escalable a un nivel comercial. El consumo de energía se puede medir en cualquier unidad apropiada. Por lo general, se usa una unidad de Potencia*Hora y luego se normaliza en función del peso. Por ejemplo: kilovatios-hora/tonelada (KW-h/ton) o caballos de fuerza-días/ton (HP-día/ton), o en cualquier otra unidad apropiada. Un amperímetro que mide la corriente extraída por el motor que acciona el dispositivo de conminución es una forma apropiada de obtener una medida de potencia. Para comparaciones relevantes, los puntos finales del resultado de refinación o las entradas de energía deben ser equivalentes. Por ejemplo, "eficiencia energética" se define ya sea como: (1) lograr puntos finales de resultado equivalentes (por ejemplo, viscosidad de la lechada, longitudes de fibra, porcentajes de finos) con menos de consumo de energía; o (2) lograr mayores resultados finales (por ejemplo, viscosidad de la lechada, longitudes de fibra, porcentajes de finos) con un consumo de energía equivalente. La figura 4 muestra curvas de energía neta para un procedimiento de 2 etapas y un procedimiento de 3 etapas según diversas realizaciones de la invención.

20 Como se describe en este documento, los puntos finales del resultado se pueden expresar como el cambio porcentual; y la energía consumida es una medida absoluta. Alternativamente, los puntos finales pueden ser medidas absolutas y las energías consumidas se pueden expresar en forma relativa como un cambio porcentual. En otra alternativa más, ambas se pueden expresar como medidas absolutas. Este concepto de eficiencia se ilustra adicionalmente en la figura 4.

25 El tratamiento según la invención deseablemente produce reducciones de consumo de energía de al menos aproximadamente 2%, al menos aproximadamente 5%, al menos aproximadamente 8%, al menos aproximadamente 10%, al menos aproximadamente 15%, al menos aproximadamente 20% o al menos aproximadamente 25% en comparación con el consumo de energía para obtener resultados comparables sin el tratamiento. En otras palabras, la eficiencia energética del procedimiento mejora en al menos aproximadamente 2%, al menos aproximadamente 5%, al menos aproximadamente 8%, al menos aproximadamente 10%, al menos aproximadamente 15%, al menos aproximadamente 20%, a al menos aproximadamente el 25%, o al menos aproximadamente el 30%.

30 Como se sabe en la técnica, los refinadores requieren una cierta cantidad de energía para funcionar incluso sin carga. La energía bruta consumida cuando se carga con pulpa es la medida más relevante, pero también es posible restar el consumo "sin carga" para llegar a una energía neta consumida para la refinación. Esta energía neta es importante para el cálculo de la carga de borde específica (SEL) como se describe en los antecedentes. Adicionalmente, se sabe que a medida que continúa un procedimiento de refinación, la SEL disminuirá algo con el tiempo. Esto lleva a la existencia de una SEL inicial, una SEL final que es más bajo que la SEL inicial y una SEL promedio durante todo el período. A menos que se indique lo contrario, los solicitantes se refieren a la SEL inicial al describir los procedimientos de la invención.

35 Se ha encontrado que las disposiciones específicas de los refinadores mecánicos pueden lograr una reducción inesperada en los requisitos de energía del procedimiento, reduciendo así los costes generales de fabricación. El método incluye procesar una lechada de fibras celulósicas, preferiblemente fibras de madera, que se han liberado de la matriz lignocelulósica usando un procedimiento de pulpa. El procedimiento de pulpa puede ser un procedimiento de pulpa química, como los procedimientos de sulfato (Kraft) o sulfito; o un procedimiento de pulpa mecánica, como un procedimiento termomecánico. A tales pulpas se añaden varios niveles de la CNF según la presente invención.

40 La CNF se produce generalmente por refinación mecánica. El procedimiento según la invención incluye primer y segundo refinadores mecánicos que aplican cizallamiento a las fibras. Los refinadores pueden ser refinadores de baja consistencia. Las fuerzas de cizallamiento ayudan a romper las paredes celulares de la fibra, exponiendo las fibrillas y las nanofibrillas contenidas en la estructura de la pared. A medida que aumentan las fuerzas de cizallamiento acumulativas totales aplicadas a las fibras, aumenta la concentración de nanofibrillas liberadas de la estructura de la pared de fibras. (Véase, la figura 4) El tratamiento mecánico continúa hasta que la cantidad deseada de fibrillas se libera de la estructura de fibra original.

45 En referencia a las figuras 2A a 3F, un refinador 100 de disco mecánico incluye una placa giratoria o "rotor" 104 y una placa estacionaria o "estator" 106. Como se muestra en la figura 3F en particular, las placas 104, 106 incluyen cuchillas 108 que definen ranuras 110. El material celulósico fluye desde uno de los discos hacia el espacio estrecho y plano entre los discos, y luego sale por el otro disco. El material celulósico se rompe en fibras más finas y más cortas por las fuerzas de cizallamiento que actúan sobre el material por el movimiento relativo de las barras en las placas, y es comprimido y desfibrilado por las superficies de la cuchilla muy espaciadas.

50 Aunque los refinadores de disco y las placas de disco se muestran como una realización, se debe entender que la presente invención no se limita a los refinadores de disco, sino que también incluye refinadores cónicos. En este

contexto, "disco" o "placa", como se usa en este documento, se refiere no solo a las superficies relativamente planas de los refinadores de disco, sino también a las superficies de molienda cónicas de los refinadores cónicos. Los aspectos del rotor y del estator son similares en los refinadores cónicos, al igual que los conceptos de CEL y SEL.

5 Se han propuesto varios tratamientos mecánicos para producir celulosa altamente fibrilada (por ejemplo, CNF), que incluyen homogeneizadores y molinos ultrafinos. Sin embargo, la cantidad de energía requerida para producir celulosa fibrilada usando estos dispositivos es muy alta y es un elemento disuasorio para la aplicación comercial de estos procedimientos para muchas aplicaciones. Por ejemplo, Suzuki (Patente de los Estados Unidos 7,381,294 mencionada en los antecedentes) enseña que, para el método preferido de uso de dos refinadores secuencialmente, el primer refinador debe estar equipado con placas de disco de refinador con un ancho de cuchilla de 2.5 mm o menos y una
10 proporción de ancho de cuchilla a ranura de 1.0 o menos. Las placas de disco de refinador con estas dimensiones tienden a producir condiciones de refinación caracterizadas por una baja carga de borde específica, también conocida en la técnica como refinación de "cepillado", que tiende a promover la hidratación y gelificación de las fibras de celulosa. Suzuki luego enseña que el segundo refinador debe tener placas de disco de refinador con un ancho de cuchilla de 2.5 mm o más y una proporción de ancho de cuchilla a ranura de 1.0 o más. Las placas de disco de refinador con estas
15 dimensiones tienden a producir condiciones de refinación caracterizadas por una SEL alta, también conocida en la técnica como refinación de "corte", que tiende a promover el acortamiento de las fibras de celulosa.

Aunque Suzuki no calcula la SEL para el procedimiento, los solicitantes lo han hecho, usando suposiciones razonables y los datos de la tabla 1 de Suzuki, y el resultado está en la siguiente tabla:

Tabla 1: Datos de refinación de Suzuki y medidas derivadas de estos

	Datos por la Tabla 1 de Suzuki			Estimados por los solicitantes		
	Ancho de la cuchilla (mm)	Ancho de la ranura (mm)	Proporción (ancho de la cuchilla al ancho de la ranura)	Longitud del filo, (km/rev)	Intervalo de SEL, (J/m)	SEL promedio, (J/m)
Etapa 1	2.0	3.0	0.67	9.18	1.2-0.3	0.75
Etapa 2	3.5	2.0	1.75	6.78	1.6-1.5	1.55

20

De este modo, el método Suzuki al aumentar el ancho de la cuchilla da como resultado una CEL más baja y una SEL más alta para la segunda etapa y las etapas posteriores. La fibra relativamente larga, altamente hinchada o gelificada producida en la primera etapa del refinador no permite que la segunda etapa del refinador funcione con alta eficiencia porque, en parte, la red de fibra no es capaz de soportar la alta carga específica a través de los relativamente pocos cruces de cuchillas, que requieren que el segundo refinador funcione con un gran espacio entre placas, niveles de potencia aplicados más bajos y, por lo tanto, eficiencias de baja potencia. Adicionalmente, los anchos de cuchilla más gruesos y anchos de los discos del refinador en el segundo refinador no son eficientes en el "cepillado" o la fibrilación de las fibras, lo que da como resultado un mayor tiempo de funcionamiento con bajas eficiencias de energía. En consecuencia, la energía total requerida para producir celulosa fibrilada es alta, lo que aumenta el coste de fabricación.

25

30 Según el concepto divulgado en esta especificación, dos o más refinadores están dispuestos secuencialmente con configuraciones que producen una SEL más alta en la etapa inicial, y una SEL más baja en la segunda etapa y las posteriores. Por ejemplo, se puede producir una SEL más alta en el primer refinador al equiparlo con placas de disco que tienen anchos de cuchilla mayores de aproximadamente 2.5 mm, preferiblemente mayor de aproximadamente 3 mm. Además, en algunas realizaciones, la proporción del ancho de la cuchilla al ancho de la ranura es 0.75 o mayor.
35 Las placas de disco de refinador con estas dimensiones en el primer refinador tienden a producir condiciones de refinación caracterizadas por una alta carga de borde específica, también conocida en la técnica como refinación de "corte", que tiende a promover el acortamiento de las fibras de celulosa. Las fibras que salen de esta etapa de tratamiento tienen una distribución de longitud de fibra más pequeña y más estrecha y están menos hinchadas, y tienen un límite elástico más bajo, lo que hace que la lechada sea más fácil de bombear y procesar durante el resto del procedimiento de tratamiento. La viscosidad no aumenta apreciablemente durante esta primera etapa.
40

Mientras tanto, la segunda etapa y cualquier etapa posterior del refinador se pueden equipar con placas que producen una SEL más baja, por ejemplo, usando discos con anchos de cuchilla decrecientes. Las segundas etapas pueden emplear discos con anchos de cuchillas de menos de aproximadamente 2.5 mm, preferiblemente de aproximadamente 2 mm o menos, con una proporción de ancho de cuchilla a ranura de aproximadamente 1.0 o menos. La longitud de fibra más corta resultante del primer refinador permite usar discos de refinador más finos, esto es, anchos de cuchilla más estrechos, en refinadores posteriores con menos preocupación por el taponamiento, aumentando así la eficiencia. Las placas de disco de refinador más finas operan con una carga de borde específica más baja y son más eficientes en la fibrilación de la fibra. El resultado es un acortamiento del tiempo para fabricar celulosa altamente fibrilada. Además,
45

las placas que tienen anchos de cuchilla más finos se pueden operar con espacios más pequeños y cargas más altas, y de este modo una mayor eficiencia energética, sin choques.

Se consume menos energía total si se usa una alta intensidad de refinación (por ejemplo, una SEL alta) en las primeras etapas del procedimiento, esto es, el primer refinador. De la fórmula para SEL:

$$SEL = (p - p^0) / \Omega * CEL$$

5

se puede ver que hay varias formas de aumentar SEL en la etapa inicial. Por ejemplo, reducir ya sea la velocidad de rotación o CEL o ambos aumentará el valor de la fracción, suponiendo que la potencia neta sea constante. En consecuencia, un método para lograr esto es emplear un patrón de placa gruesa (que tenga una CEL más baja) en la primera etapa. Esto puede tener un efecto secundario de mejorar la eficiencia de refinación al reducir también el consumo de energía sin carga.

10

El empleo de refinación de alta intensidad o alta SEL en la primera etapa también reduce el límite elástico de las lechadas de pulpa kraft de madera dura hasta en un 20% en comparación con la pulpa sin refinar. Esto reduce la energía requerida para iniciar el flujo y mejora la reología de la lechada, ahorrando de este modo los costes de energía de bombeo y mejorando la eficiencia del refinador. La técnica anterior, específicamente Suzuki, enseña que la refinación de baja intensidad se debe usar en la primera etapa de refinación. Pero, esto indeseablemente aumenta el límite elástico de las lechadas de kraft de madera dura en un 23% sobre la pulpa sin refinar. El resultado es un aumento en la energía requerida para recircular la lechada de fibra a través del refinador, agregando a la energía requerida para producir la celulosa altamente fibrilada.

15

El uso de anchos de cuchilla de refinador más grandes y SEL mayor en el primer refinador significa que se requiere menos tiempo y energía para producir celulosa altamente fibrilada. Las placas de disco de refinador se pueden cargar sin taponarse ni chocar, y los patrones de placas de fibrilación más finos y eficientes se pueden operar en las etapas de refinador posteriores de lo que es posible con la técnica anterior.

20

Según la invención, la SEL de la primera etapa debería ser más alta que la SEL de la segunda y posteriores etapas. Por ejemplo, en los procedimientos de los solicitantes, la primera etapa SEL puede variar desde aproximadamente 5.0 a aproximadamente 0.5 J/m en el transcurso de una ejecución. Sabiendo que la SEL disminuye durante una ejecución, al inicio o la SEL inicial de una primera etapa es mayor que 1.0, por ejemplo desde aproximadamente 1.5 a aproximadamente 8.0 J/m, o desde aproximadamente 2.0 a aproximadamente 5.0 J/m, mientras que el inicio o la SEL inicial de una segunda o posterior etapa puede ser inferior a 1.0 J/m, tal como desde aproximadamente 0.05 a aproximadamente 0.95 J/m, o desde aproximadamente 0.1 a aproximadamente 0.8 J/m.

25

Dicho de otro modo, la SEL inicial de la primera etapa debería ser significativamente más alto que la SEL inicial de la segunda etapa y las etapas posteriores. Según la invención, la SEL inicial de la primera etapa es de 2 a 40 veces mayor que la SEL inicial de las etapas posteriores; por ejemplo, desde 5 a 30 veces más alto o de 6 a 20 veces más alto que la SEL inicial de las etapas posteriores.

30

Un método para lograr estas diferencias relativas en SEL, es variando la configuración de las cuchillas y las ranuras de las placas de disco para alterar la longitud de filo (CEL). Una placa de refinador "gruesa" con menos cuchillas más anchas tiene una proporción más alta de ancho de cuchilla a ancho de ranura y una CEL más baja en comparación con una placa "fina" que tiene un mayor número de cuchillas o barras más estrechas. Un procedimiento de refinación que usa placas CEL inferiores en una primera etapa y placas CEL superiores en una etapa posterior mejorará la eficiencia energética siempre que otras condiciones permanezcan relativamente constantes. Del mismo modo, un procedimiento de refinación que usa placas con una proporción mayor de ancho de la cuchilla:ranura en una primera etapa y una proporción inferior de ancho de la cuchilla:ranura en una etapa posterior mejorará la eficiencia energética siempre que otras condiciones permanezcan relativamente constantes.

35

En algunas realizaciones, la proporción de los anchos de cuchilla:ranura de las placas del primer refinador es 1.0 o mayor, y la proporción de los anchos de cuchilla:ranura de las placas del segundo refinador es 1.0 o menos. En algunas realizaciones, las cuchillas del primer refinador tienen anchos superiores a 2.5 mm, y las cuchillas del segundo refinador tienen anchos inferiores a 2.5 mm. Por ejemplo, las cuchillas del primer refinador pueden tener anchos mayores o iguales a 3.0 mm, y las cuchillas del primer refinador pueden tener anchos iguales o inferiores a 2.0. Tales configuraciones de cuchilla producen las proporciones deseables de cuchilla: ancho de ranura y CEL que contribuyen a una mayor SEL en la primera etapa.

45

La figura 4 ilustra el efecto del patrón de placa y la carga de borde específica sobre la energía requerida para lograr un porcentaje dado de nivel de finos o calidad de celulosa fibrilada. Una curva es de un procedimiento de dos etapas según la invención que tiene una SEL alta (4.8 J/m) seguido de una SEL más baja (0.2 J/m). La segunda otra curva muestra los resultados de un procedimiento de tres etapas en el que solo se usa un modesto SEL (1.1 J/m) en la primera etapa, seguido de la disminución de SEL. En la primera curva, la SEL inicial es 24 veces la SEL de la segunda etapa, mientras que en la segunda curva, la SEL inicial es solo aproximadamente 1.7 veces la SEL de la segunda etapa. Para todos los

50

55

puntos finales por encima del 35% de finos, el procedimiento de dos etapas es más eficiente, usando menos energía para alcanzar un punto final equivalente, que el procedimiento de tres etapas.

Productos de papel que contienen CNF y sus propiedades mejoradas

5 En ciertas realizaciones importantes, las nanofibras de celulosa, ya sea preparadas como anteriormente o mediante otro procedimiento, pueden tener una longitud de fibra desde aproximadamente 0.2 mm a aproximadamente 0.5 mm, preferiblemente desde aproximadamente 0.2 mm a aproximadamente 0.4 mm. Los productos de papel fabricados con tales nanofibras de celulosa tienen propiedades mejoradas. De acuerdo con las realizaciones de la invención, se agrega una cierta cantidad de NFC a la pulpa usada en la fabricación del papel. Por ejemplo, desde aproximadamente 2% a aproximadamente 40% de la fibra peso en base seca puede ser NFC; o desde aproximadamente 5% a aproximadamente 25% en algunas realizaciones. La adición de NFC produce algunas ventajas en los productos de papel como se describe a continuación.

15 Se pueden medir y se han medido muchas propiedades del papel, incluidas las que se describen a continuación. A medida que las fibras son más refinadas, el área superficial tiende a aumentar y la longitud de la fibra tiende a disminuir. Esto conduce a cambios en diversas propiedades del papel en una dirección ya sea buena o mala. Si una propiedad en particular mejora con la refinación, se etiqueta como una propiedad "buena". Las propiedades "buenas" incluyen libertad, resistencia a la tracción, porosidad, unión interna, etc. Pero si la propiedad se deteriora con la refinación, se etiqueta como una propiedad "mala". Estos incluyen la contracción y la rotura. Un objetivo de la refinación es afectar las propiedades "buenas" en mayor medida que las propiedades "malas"; esto es, mejorar la proporción de propiedades buenas/malas.

20 La libertad es una medida estándar en la industria del papel, también conocida como la capacidad de drenaje de la pulpa. La libertad está relacionada con la capacidad de las fibras para absorber o liberar agua. Si bien existen múltiples métodos para medir la libertad, una medida usada con frecuencia es la libertad estándar canadiense o CSF (Método estándar Tappi T 227 om-04 (2004)), que es el volumen (en ml) de agua que se drena de 3 gramos de pulpa secada al horno que se ha sumergido en un litro de agua a 20° (valores CSF más altos significan que se absorbe menos agua). La medida alternativa de libertad es el método de Schopper-Riegler (SR), que mide una tasa de drenaje, de modo que valores SR más bajos significan que se absorbe menos agua; y el método Williams Slowness (WS), que mide el tiempo para que una pulpa se drene (valores WS más bajos significan que se absorbe menos agua). Se encuentra una tabla que correlaciona los valores típicos para cada uno de estos métodos en: <http://www.aikawagroup.com/freenessconversion-table.php>.

30 Las pulpas de madera dura sin refinar tienen una CSF en el intervalo de 600 a 500 ml; mientras que las pulpas de coníferas sin refinar contienen menos agua y tienen una CSF en el intervalo de 760 a 700 ml. A medida que las fibras se refinan, tienden a retener más agua y la CSF disminuye. Por ejemplo, el papel de grado de hoja libre sin recubrir (UFS) (por lo general usado para papel de copia) tiene una CSF desde aproximadamente 300 a 400 ml. Por el contrario, los papeles más altamente refinados o densificados como el papel Kraft SuperCalendered (SCK) y el papel de grado Glassine que se usan actualmente como papeles base de liberación tienen una libertad de CSF menor en el intervalo desde aproximadamente 170 a 100 ml.

40 Como se usa en este documento, el término "libertad de fibras" y "libertad inicial" se refiere a la libertad inicial de las fibras de pulpa antes de la adición de cualquier nanofibra de celulosa (CNF). Por lo general, la libertad de cada tipo de fibra de pulpa se mide antes de que las fibras se mezclen con la pulpa. En contraste, la "libertad de la caja de entrada" se refiere a la libertad de todas las fibras de pulpa, incluida la CNF, y cualquier pigmento, aglutinante, relleno de arcillas, almidones u otros ingredientes, mezclados entre sí. Cuanto mayor sea la libertad de la caja de entrada, más rápido y más fácilmente se puede eliminar el agua de la red de formación. Esto, a su vez, ofrece la oportunidad de aumentar las tasas de producción, reducir el uso de energía o una combinación de ambos, mejorando así la eficiencia del procedimiento. Si bien la adición de CNF a pulpas menos refinadas puede reducir un poco la libertad de la caja de entrada, una ventaja clave del uso de pulpas menos refinadas y de alta libertad es la estabilidad dimensional y otras propiedades físicas de los papeles fabricados. Además de la estabilidad dimensional mejorada, los papeles presentan buena resistencia a la tracción y a la rotura, y alta opacidad.

Ejemplo 1:

50 Las hojas de prueba se preparan con cantidades variables (aproximadamente 2.5% a aproximadamente 30%, peso en base seca) de CNF agregada, habiéndose refinado la CNF en varios lotes en diversas etapas de refinado desde aproximadamente 50% de finos hasta aproximadamente 95% de finos. La libertad inicial, la libertad de la caja de entrada y las reducciones de libertad se muestran en las figuras 6A y 6B para diversas composiciones de hoja de prueba (HS) de pulpas de celulosa que tienen 340 ml de libertad de fibra inicial CSF de la pulpa de madera dura (HW). En la figura 6A, la cantidad de CNF agregada a la HS está en el eje x, y la propiedad, en este caso CSF, está en el eje Y. Las diversas curvas representan un nivel de finos de CNF (95%, 85%, 77%, 64% y 50%), en los diferentes niveles de CNF en la HS (que varía desde aproximadamente 2% a 20% de CNF). Hay dos curvas de referencia en los gráficos SW CNF: una es SW sin refinar agregado a la base HW (27% finos-671 CSF), y la segunda es SW refinado (31% finos y 222 CSF) agregado a la base HW. La figura 6A ilustra que una reducción de la libertad se correlaciona con ambos: (1)

aumentar el nivel de finos en la CNF a un determinado % de CNF en la HS (puntos a lo largo de una línea vertical); y (2) aumentar el nivel de % de CNF en la HS para un determinado % de finos (a lo largo de una curva).

La figura 6B es similar a la figura 6A, excepto que la pulpa de HW base de CSF inicial de 340 ml se mezcla con CNF de fuentes de HW y SW en concentraciones que varían desde aproximadamente 25 a aproximadamente 30% de la composición de papel, y en niveles de finos incrementales desde aproximadamente 95% a aproximadamente 64% como se muestra en el gráfico.

Ejemplo 2

Las hojas de prueba se preparan como en el ejemplo 1. Las hojas de prueba se probaron para determinar la resistencia a la tracción de acuerdo con el estándar Tappi T 494 om-01 (2001). En la figura 7A, la pulpa inicial de HW de base kraft de 340 ml CSF se mezcla solo con fibras de madera blanda. Las muestras comparativas/de control se refinaron a un alto nivel de libertad (671 ml de CSF) y un bajo nivel de libertad (222 ml de CSF). Se refinaron cinco muestras de CNF de prueba que varían desde 50% de finos hasta 95% de finos y se agregaron a la base en porcentajes desde aproximadamente 2.5% a aproximadamente 25%. Las pulpas de muy alta libertad no se adhieren bien y no desarrollan resistencia a la tracción fácilmente. La figura 7B es similar a la figura 7A, excepto que la pulpa de HW base de 340 ml de CSF inicial se mezcla con CNF de fuentes de HW y SW en concentraciones que varían desde aproximadamente 2.5% a aproximadamente 30% de la composición del papel, y a niveles de finos incrementales desde aproximadamente 95% a aproximadamente 64% como se muestra en el gráfico. La resistencia a la tracción de la hoja de prueba aumenta con el aumento de la concentración de CNF y el nivel de % de finos de la CNF.

Ejemplo 3

Las hojas de prueba se preparan como en el ejemplo 1. La porosidad de Gurley (o densidad de Gurley) es una medida de la permeabilidad del papel al aire y se refiere al tiempo (en segundos) requerido para que pase un volumen dado de aire (100 cc) a un área unitaria (1 pulg² = 6.4 cm²) de una hoja de papel bajo condiciones de presión estándar. (Véase Tappi T 460). Cuanto mayor es el número, menor es la porosidad. Si bien los recubrimientos y el tamaño pueden afectar la porosidad, es deseable para un papel base sin tamaño y sin recubrimiento usado para grados de liberación tiene un valor de porosidad de Gurley de al menos aproximadamente 300, o al menos aproximadamente 400, o al menos aproximadamente 500, o al menos aproximadamente 600, o al menos aproximadamente 800, o al menos aproximadamente 1000 segundos.

La porosidad de Gurley de la pulpa base HS es aproximadamente 25 como se muestra en la figura 8, y los valores aumentan (menor porosidad) para muestras que contienen CNF con % variable de finos (94%, 85%, 77%, 64% y 50 %) a concentraciones variables (aproximadamente 2% a aproximadamente 25%) como se muestra en la tabla. Se muestran dos estándares de referencia como antes.

Ejemplo 4

La suavidad es una medida de la uniformidad o rugosidad de la superficie de la lámina fibrosa. Una medida de esta propiedad es el Parker Print Surf (PPS) que mide la variabilidad de la superficie (por ejemplo, desde picos a valles) en micras (µm). Las superficies más lisas tienen una variabilidad más pequeña y valores de PPS más bajos. El estándar Tappi T-555 (om 2010) explica esta medida con más detalle. Otra medida de rugosidad es la prueba de Sheffield, que es una prueba de fuga de aire similar a la prueba de PPS. Como se muestra en la figura 9, la rugosidad de Sheffield disminuyó desde un nivel inicial (para pulpa base HW) de aproximadamente 130 para muestras que contienen CNF con % variable de finos (94%, 85%, 77%, 64% y 50%) a concentraciones variables (aproximadamente 2% a aproximadamente 25%) como se muestra en la tabla. Se muestran dos estándares de referencia como antes.

Ejemplo 5:

Las hojas de prueba se preparan como en el ejemplo 1. La estabilidad dimensional se refiere a la capacidad de la hoja de papel para mantener sus dimensiones a lo largo del tiempo. Esta propiedad depende en gran medida de la humedad (humedad ambiental) ya que las fibras tienden a hincharse con la absorción de humedad, tanto como 15-20%. Todos los papeles se expanden con un mayor contenido de humedad y se contraen con un menor contenido de humedad, pero la velocidad y el alcance de los cambios varían con los diferentes papeles. Si bien la estabilidad dimensional es una propiedad "buena", por lo general se mide como su propiedad inversa "mala": contracción en las dimensiones de longitud o ancho expresadas como un porcentaje del valor inicial, como se describe en el estándar Tappi T 476 om-11 (2011). Los papeles hechos de pulpas más altamente refinadas, tales como los papeles de liberación SCK y Glassine, tienden a ser más sensibles a la absorción de humedad y la consiguiente contracción y ondulación. Idealmente, la contracción debería ser inferior a aproximadamente 15%, pero los objetivos realistas para la contracción varían con el nivel de refinación de la pulpa como se muestra en los datos de producción en la tabla A, a continuación. Esta tabla ilustra cómo los papeles más altamente refinados son más sensibles a la contracción.

Tabla A: Contracción real por tipo de pulpa (grado de refinación)

Refinación o grado de pulpa	Contracción promedio (%)	Intervalo de contracción (%)
-----------------------------	--------------------------	------------------------------

menos refinado, UFS	8.6	5-11
moderadamente refinado, SCK	10.6	7-14
altamente refinado, Glassine	13.3	11-15

La estabilidad dimensional también se muestra en la figura 10. El porcentaje de contracción aumentó con las adiciones de CNF variables como se describió anteriormente.

Ejemplo 6

5 Las hojas de prueba se preparan como en el ejemplo 1. Tappi T 569 pm-00 (2000) describe un procedimiento para probar la resistencia de unión interna que implica un aparato articulado que, al impactar, gira para separar una hoja de papel en un sentido de deslaminación como una medida de la resistencia de unión que mantiene unidas las fibras de papel. La figura 11 muestra que la adición de CNF a la pulpa de papel HW base aumentó la resistencia de la unión interna.

10 **Ejemplo 7**

15 El grado de sinergia de pulpa kraft blanqueada del norte, producida por Sappi Fine Papers North America como una mezcla de 85% de kraft de madera dura y 15% de pulpa kraft de madera blanda, se refinó en un refinador de laboratorio PFI a 4000 revoluciones, lo que es consistente para un estándar de hoja libre sin recubrimiento (UFS). Este material (295 SCF) se convirtió en una hoja de prueba como control. A una muestra de prueba se le agregaron 100 ppt (5%) de CNF refinado a 90% de finos (promedio ponderado por longitud) medido por el analizador de fibra Morphi TechPap, y este material (102 CSF) también se convirtió en una hoja de prueba. Algunas de las propiedades "buenas" y "malas" de la hoja de control y prueba se dan en la Tabla B, junto con algunas proporciones calculadas de propiedades buenas a malas.

Tabla B: Propiedades de la hoja de prueba

Material	Propiedades BUENAS		Propiedades MALAS	
	Porosidad de Gurley (s)	Tracción (lb.f/in)	Rotura (gf)	Contracción (%)
Control - Refinación UFS	120	41.1	75.5	4.26
Refinación UFS - 100 lb./ton CNF	739	43.1	74.5	5.12
	Proporción porosidad a contracción	Proporción porosidad a rotura	Proporción tracción a contracción	Proporción tracción a rotura
Control - Refinación UFS	28.2	1.6	9.6	0.54
Refinación UFS – 100 lb./ton CNF	144.3	9.9	8.4	0.58
Cambio porcentual	412%	524%	-13%	6%

20

Se puede ver en el ejemplo anterior que muchas de las propiedades "buenas" (porosidad y tracción) se ven afectadas en mayor grado que las propiedades "malas" (contracción y rotura). La proporción de bueno a malo es altamente positiva para las proporciones de porosidad y mixta para las proporciones de tracción, pero la proporción de tracción a rotura mejora modestamente.

25

La descripción anterior de los diversos aspectos y realizaciones de la presente invención se ha presentado con fines ilustrativos y descriptivos. No pretende ser exhaustivo de todas las realizaciones o limitar la invención a los aspectos específicos descritos. Las modificaciones o variaciones obvias son posibles a la luz de las enseñanzas anteriores y tales modificaciones y variaciones pueden caer dentro del alcance de la invención según lo determinado por las reivindicaciones adjuntas cuando se interpretan de acuerdo con la amplitud a la que tienen derecho de manera justa, legal y equitativa.

30

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de formación de nanofibras de celulosa a partir de un material celulósico, que comprende:
 5 tratar el material celulósico con un primer refinador mecánico (100) que tiene placas de estator y rotor (106, 104) que tienen una configuración de cuchillas (108) separadas por ranuras (110), produciendo el primer refinador una primera carga de borde específica (SEL); y
 posteriormente tratar el material celulósico con un segundo refinador mecánico que tiene placas de estator y rotor que tienen una configuración de cuchillas separadas por ranuras que es diferente de la configuración del primer refinador, produciendo el segundo refinador una segunda SEL;
 10 en el que la primera SEL inicial es mayor que 1.0 J/m y es de 2 a 40 veces mayor que la segunda SEL inicial, para obtener nanofibras de celulosa.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la primera SEL inicial está en el intervalo desde aproximadamente 1.5 a aproximadamente 8.0 J/m.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la configuración de cuchillas (108) separadas por ranuras (110) en las placas del primer refinador (100) produce una longitud de filo (CEL) que es menos de que la CEL producida por la configuración de cuchillas separadas por ranuras en las placas del segundo refinador.
 15
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la proporción de los anchos de cuchilla:ranura de las placas del primer refinador es mayor que la proporción de los anchos de cuchilla:ranura de las placas del segundo refinador.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que la proporción de los anchos de cuchilla:ranura de las placas del primer refinador es 1.0 o mayor, y la proporción de los anchos de cuchilla:ranura de las placas del segundo refinador es 1.0 o menos.
 20
6. El procedimiento de la reivindicación 3, en el que las cuchillas del primer refinador tienen anchos mayores o iguales a 3.0 mm, y las cuchillas del segundo refinador tienen anchos iguales o inferiores a 2.0 mm.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tratamiento por el primer refinador se lleva a cabo a menos rpm que el tratamiento por el segundo refinador.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tratamiento por el segundo refinador continúa hasta que las nanofibras de celulosa tienen una longitud de fibra desde aproximadamente 0.2 mm a aproximadamente 0.5 mm.
 25
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la primera SEL inicial está en el intervalo desde aproximadamente 2.0 a aproximadamente 5.0 J/m.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la primera SEL inicial es de 5 a 30 veces mayor que la segunda SEL inicial.
 30
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la primera SEL inicial es de 6 a 20 veces mayor que la segunda SEL inicial.
12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el tratamiento por el segundo refinador continúa hasta un punto final de al menos 75% de finos.
 35

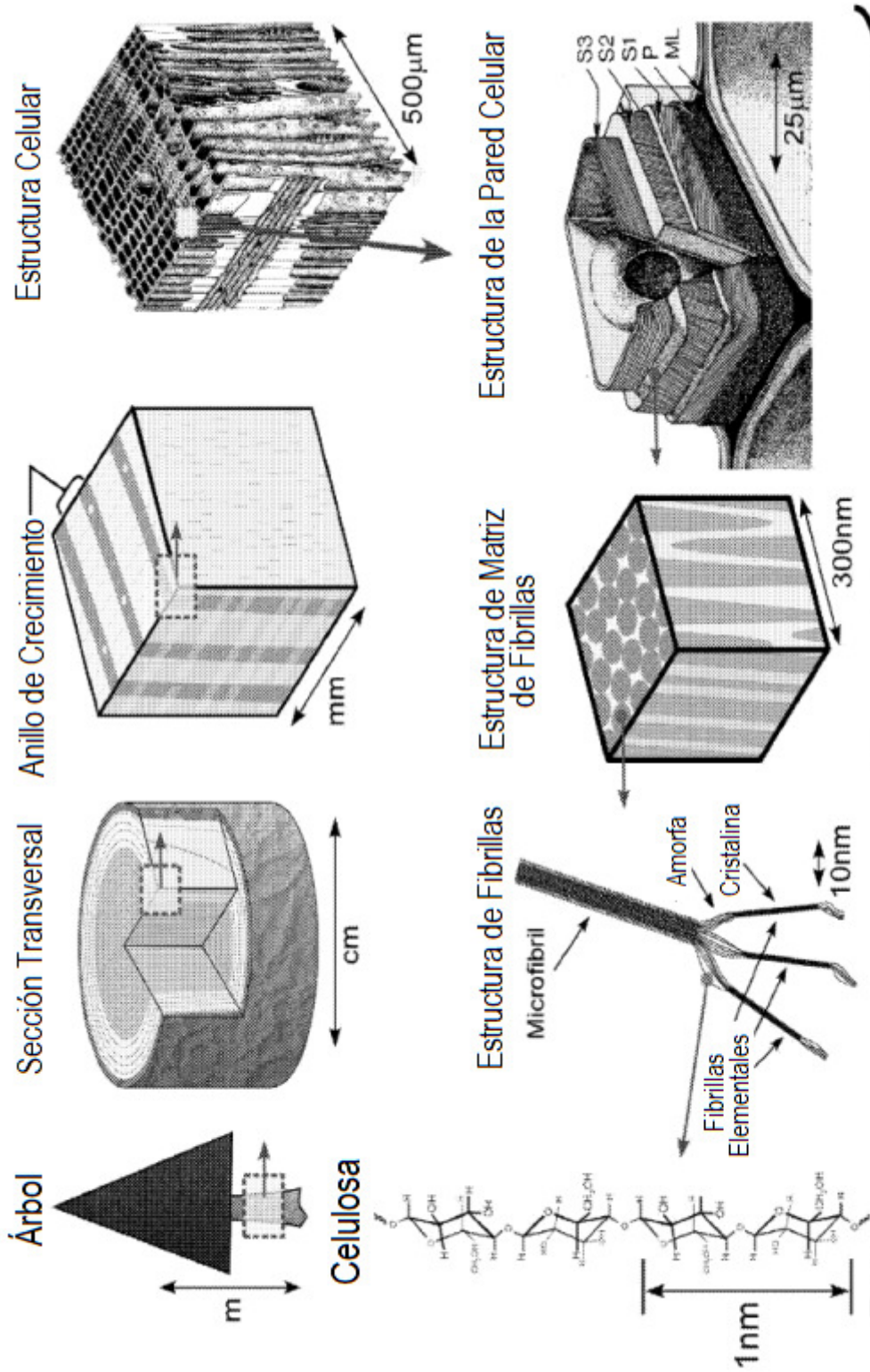
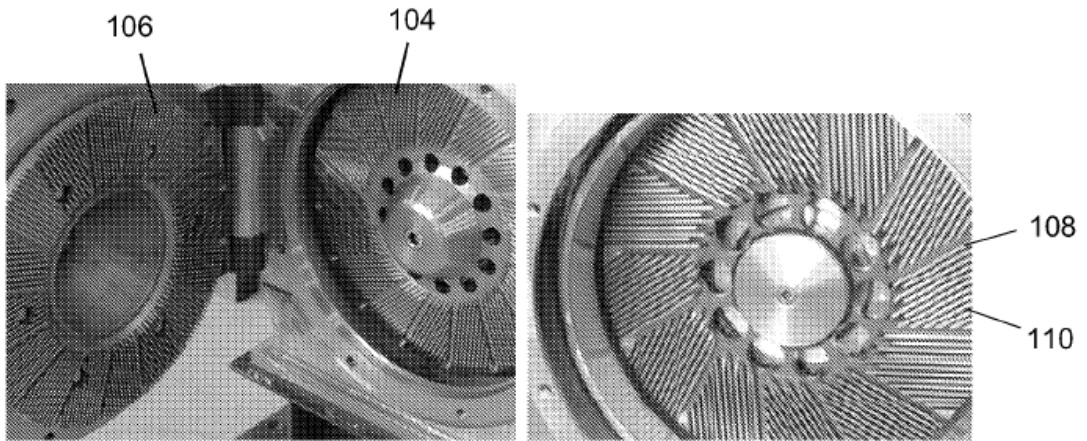


Fig. 1



100 ↗ Fig. 2A

Fig. 2B

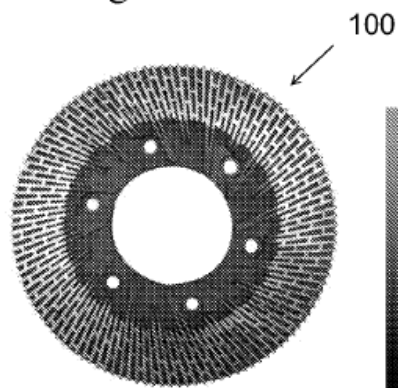


Fig. 2C

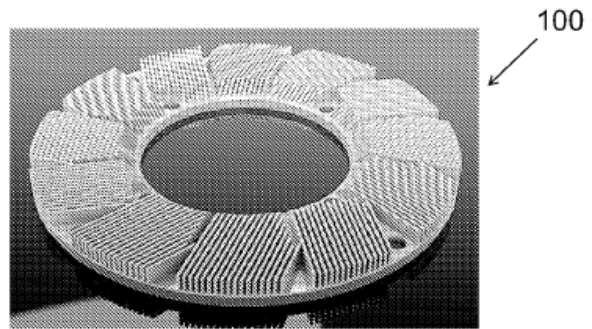


Fig. 2D

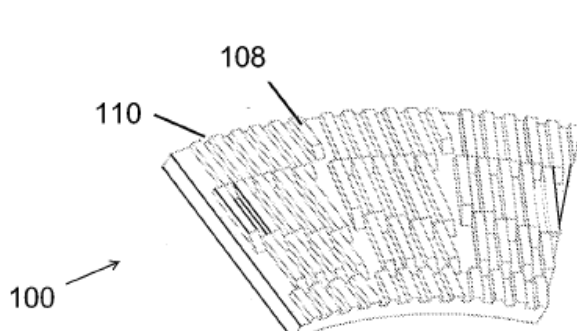


Fig. 2E

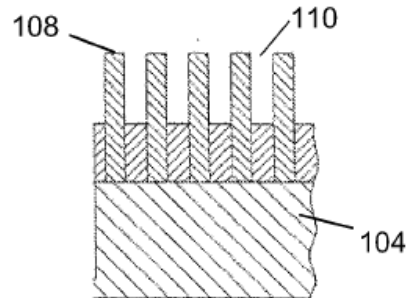


Fig. 2F

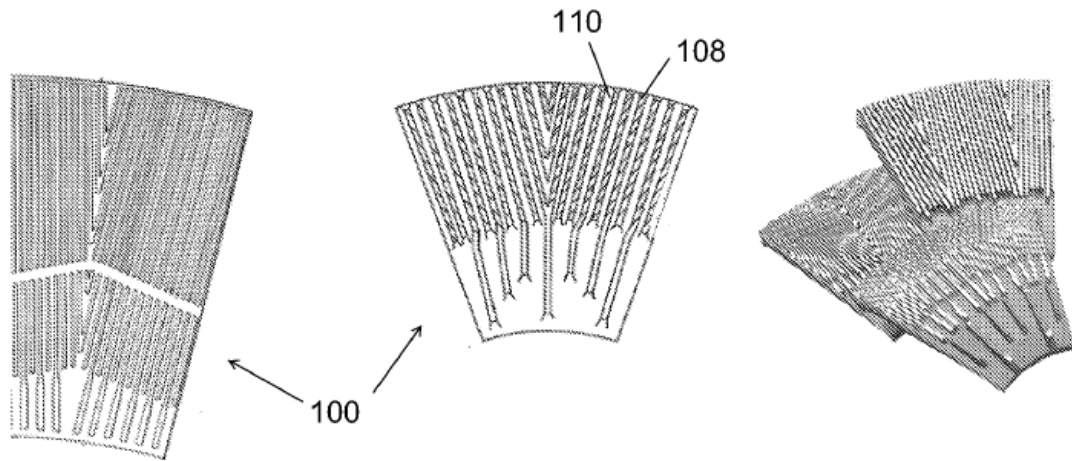


Fig. 3A

Fig. 3B

Fig. 3C

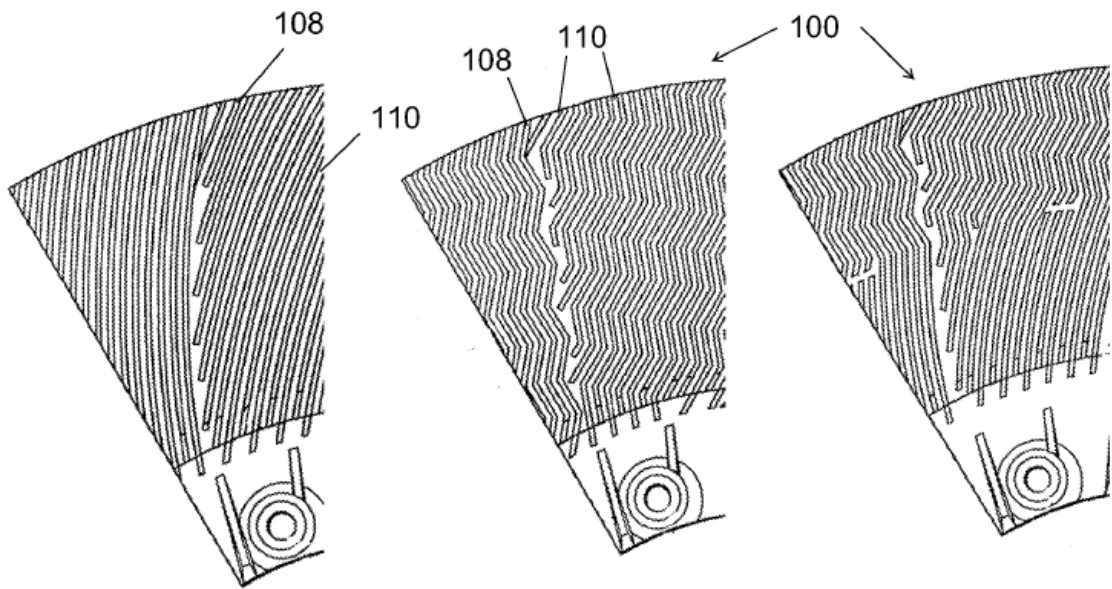


Fig. 3D

Fig. 3E

Fig. 3F

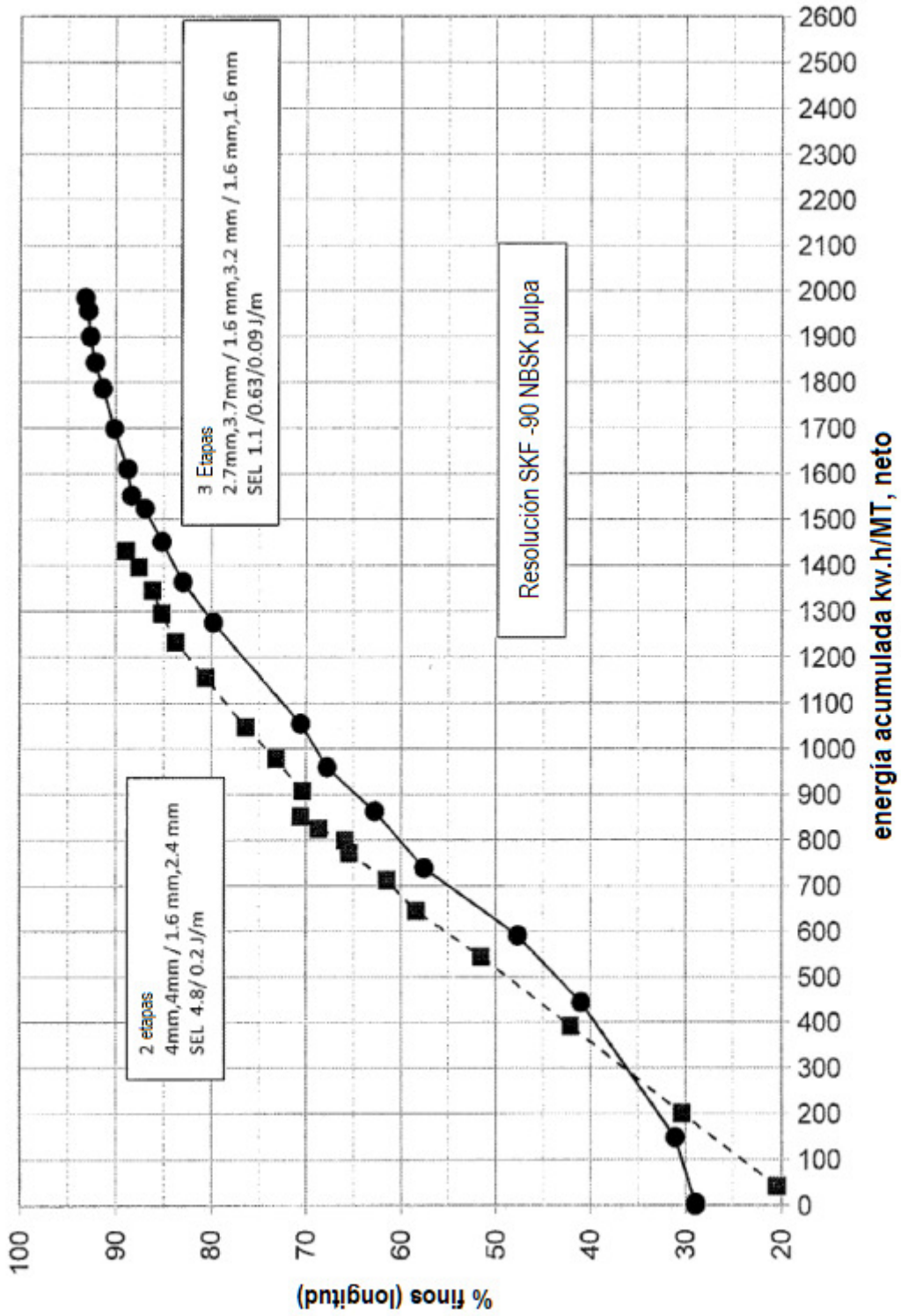


Fig. 4

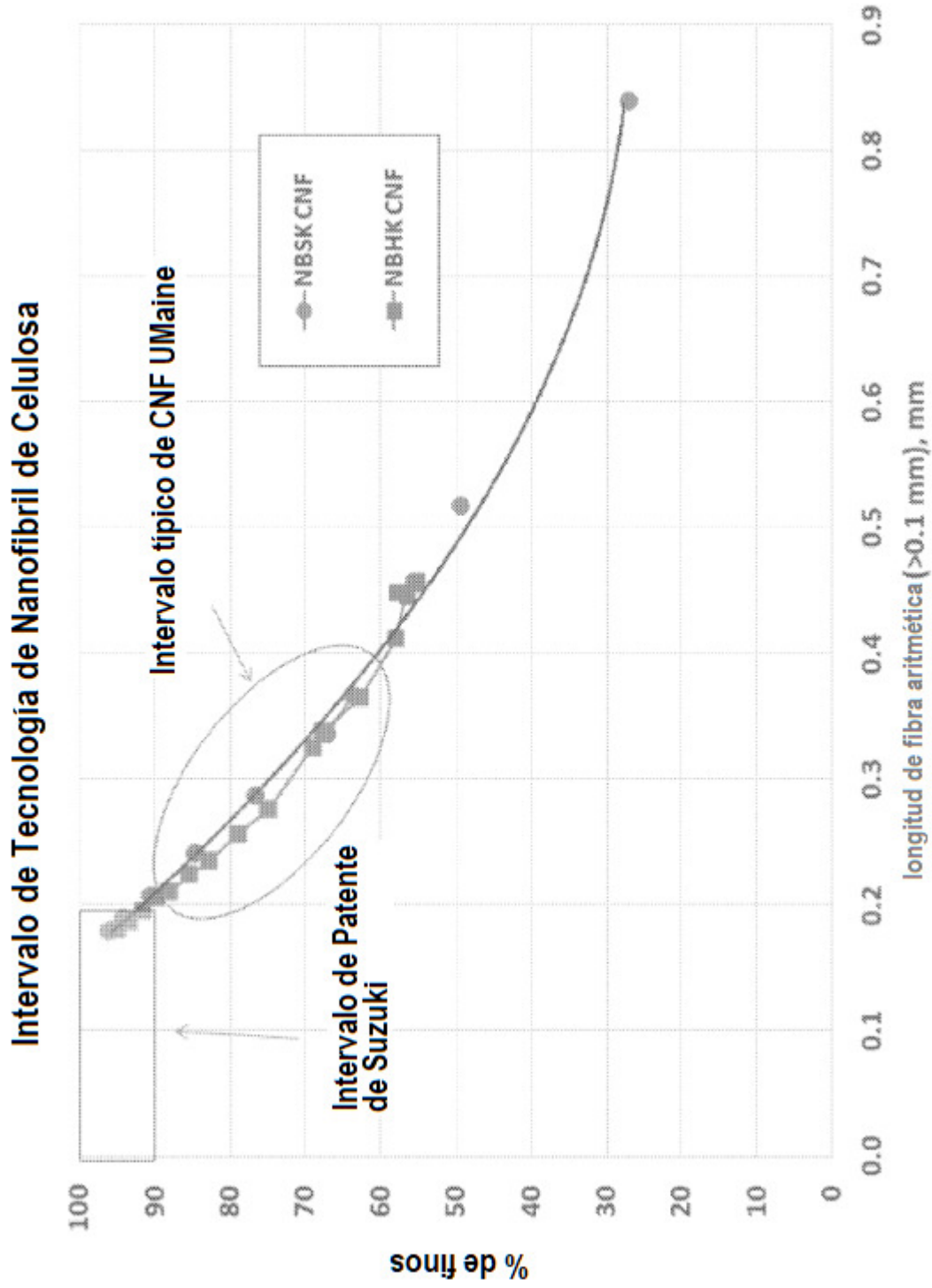


Fig. 5

Libertad de lechada HS con adición de SW CNF

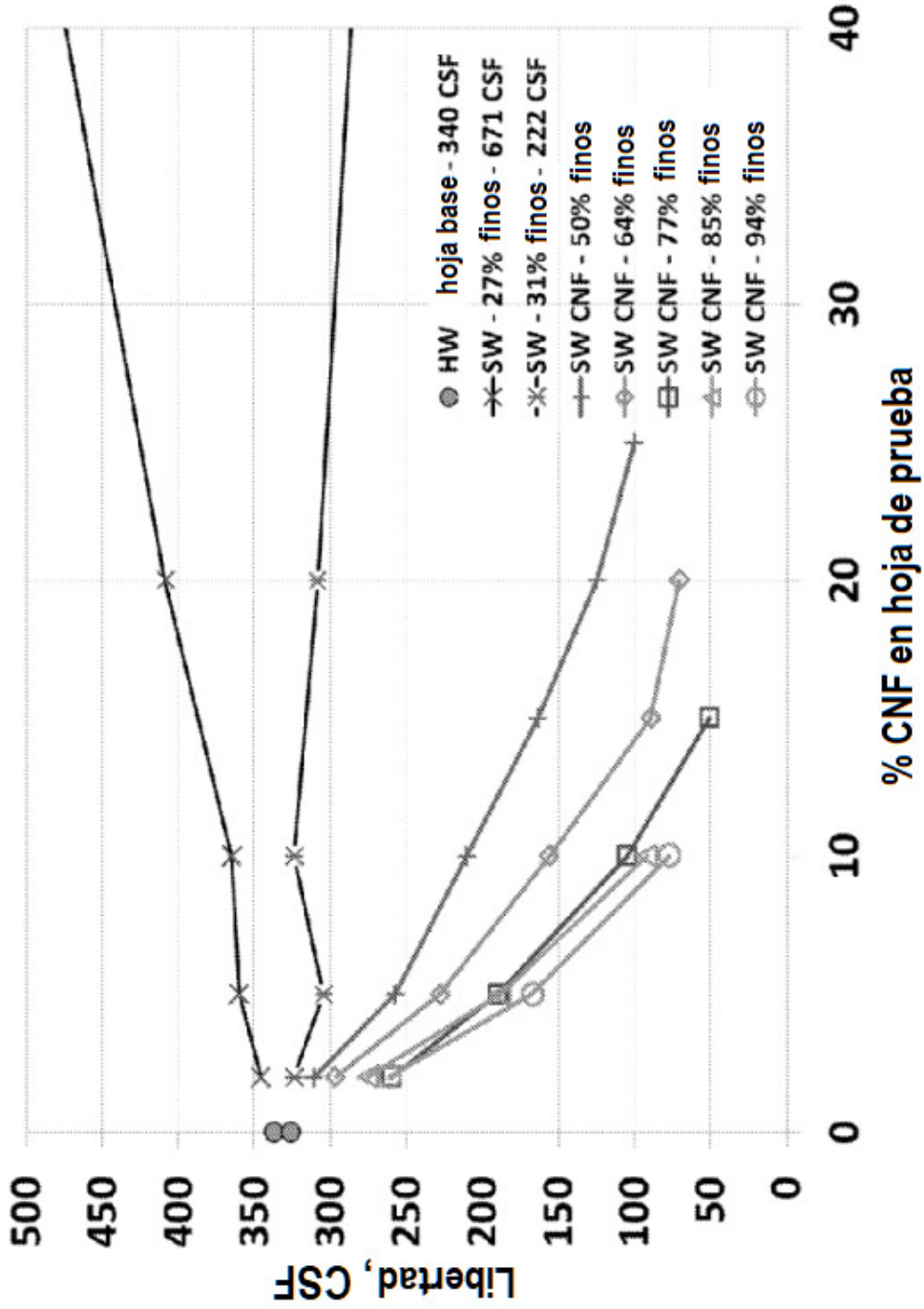
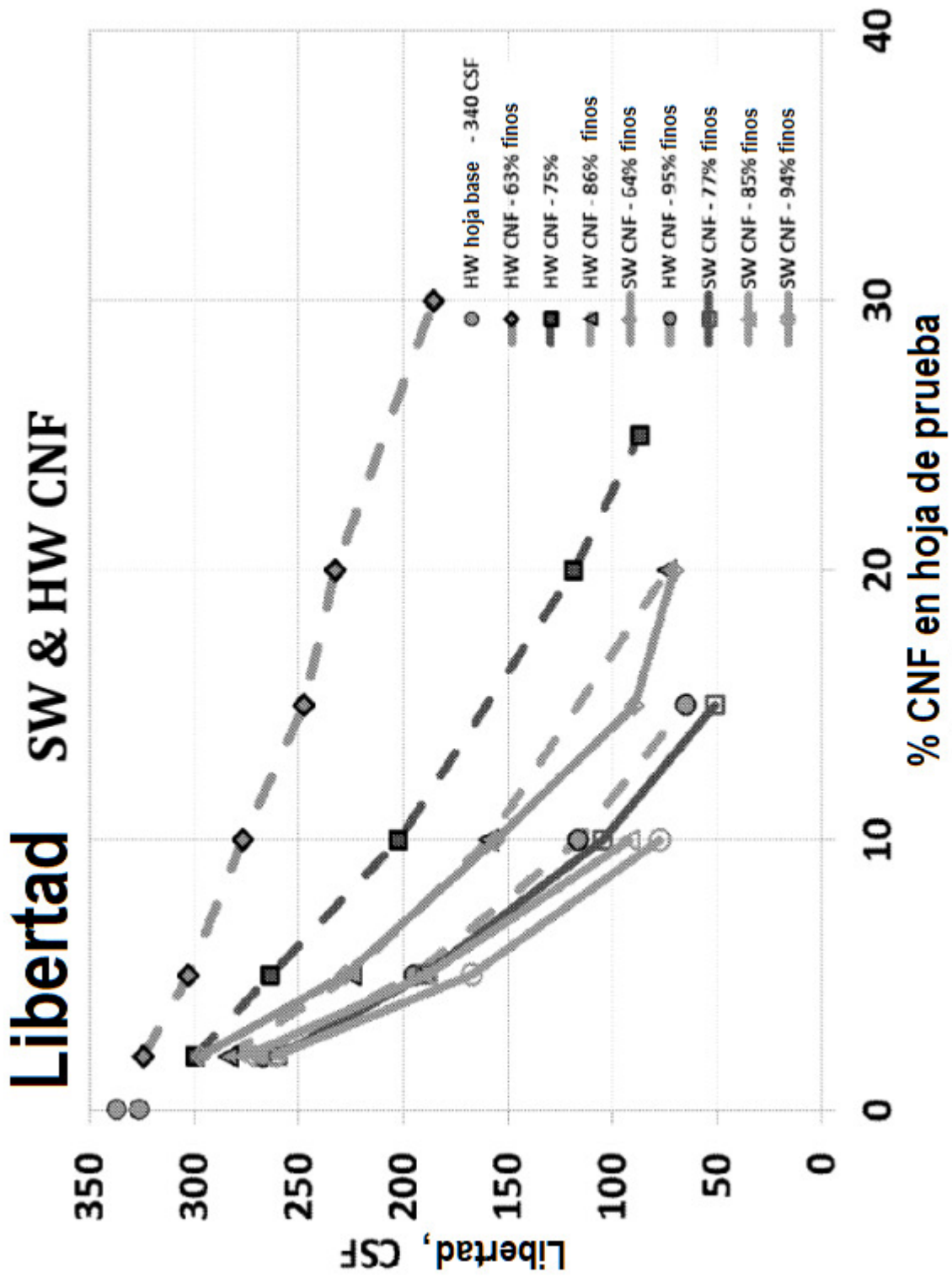


Fig. 6A



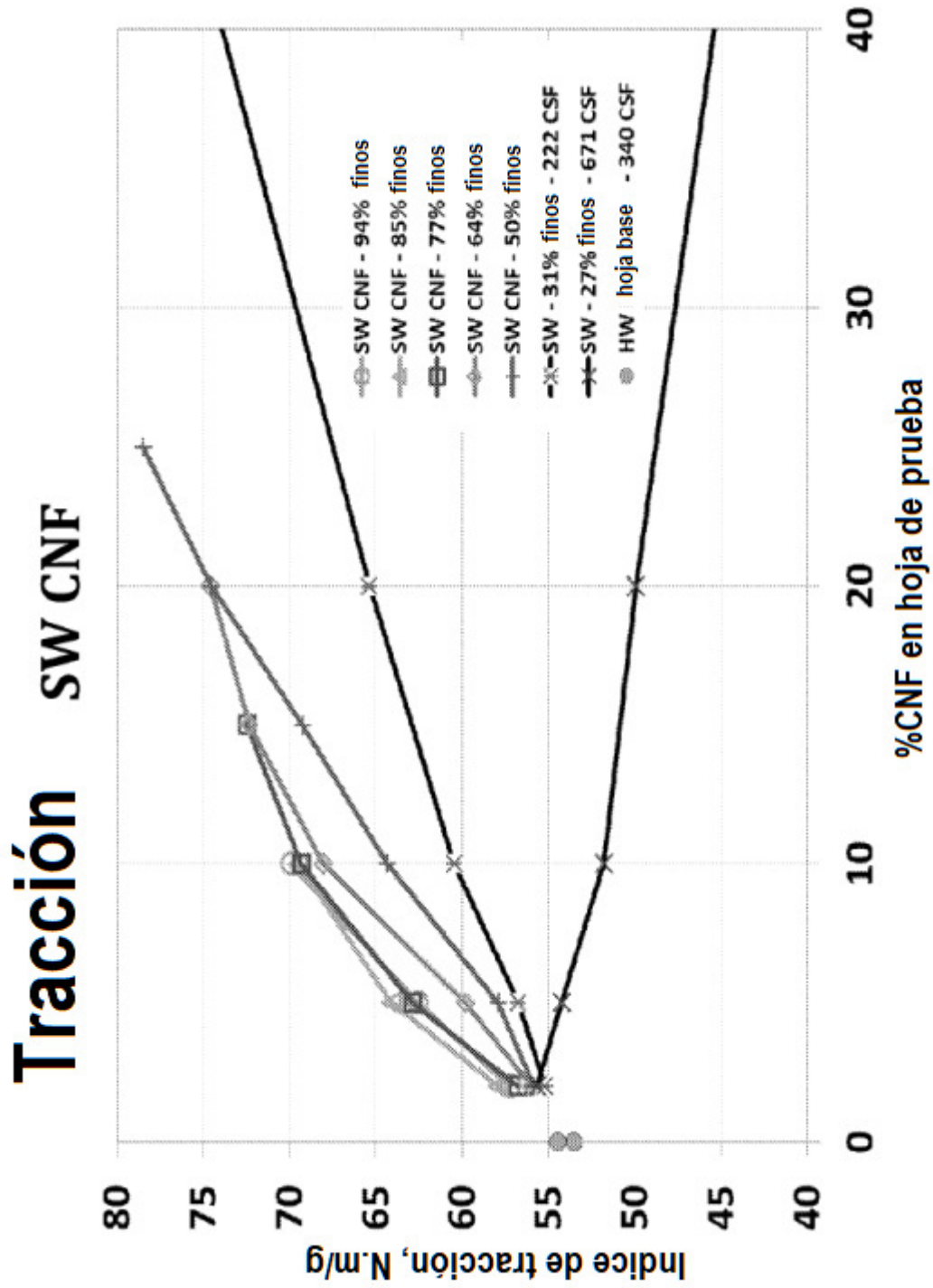


Fig. 7A

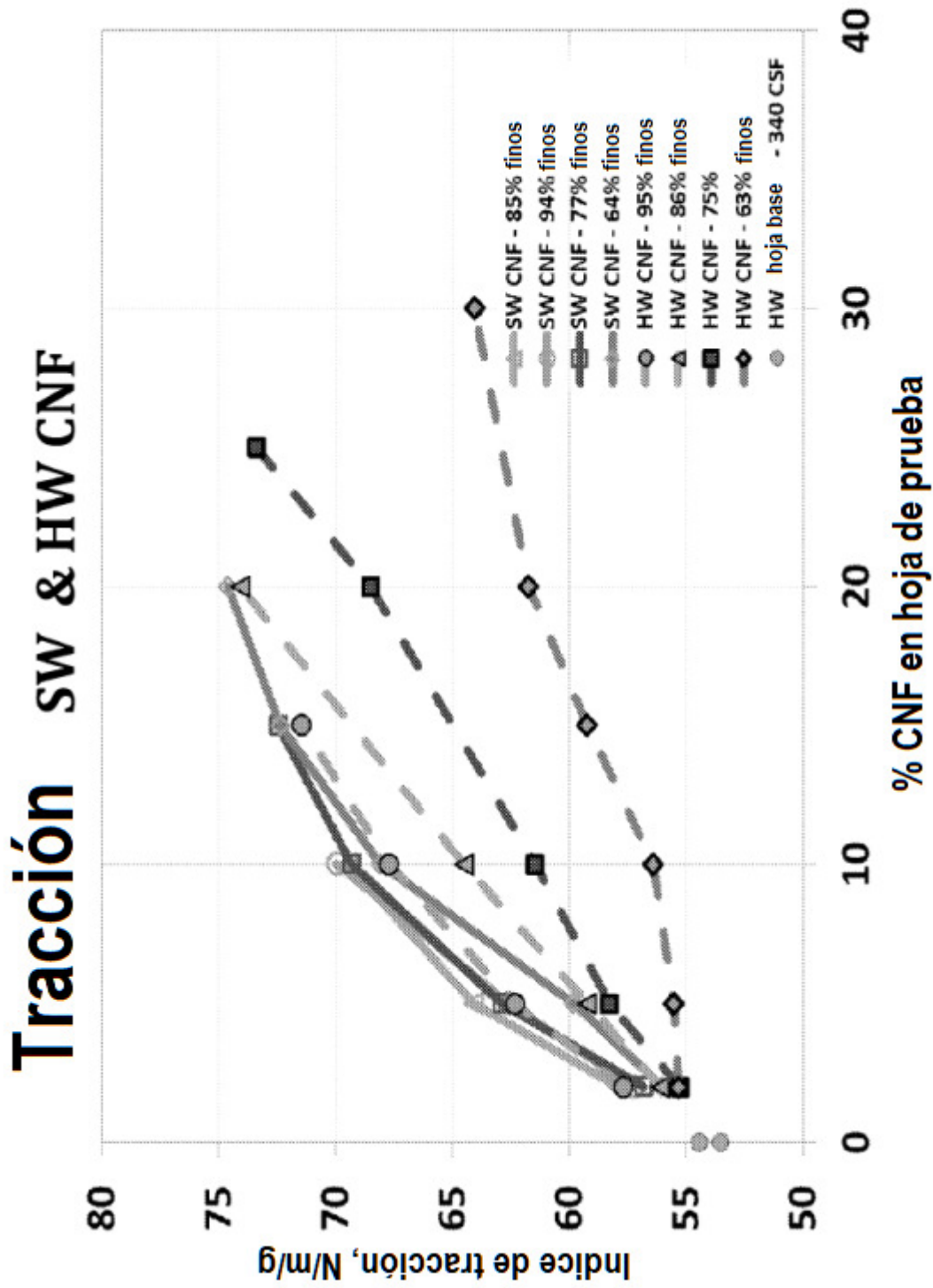


Fig. 7B

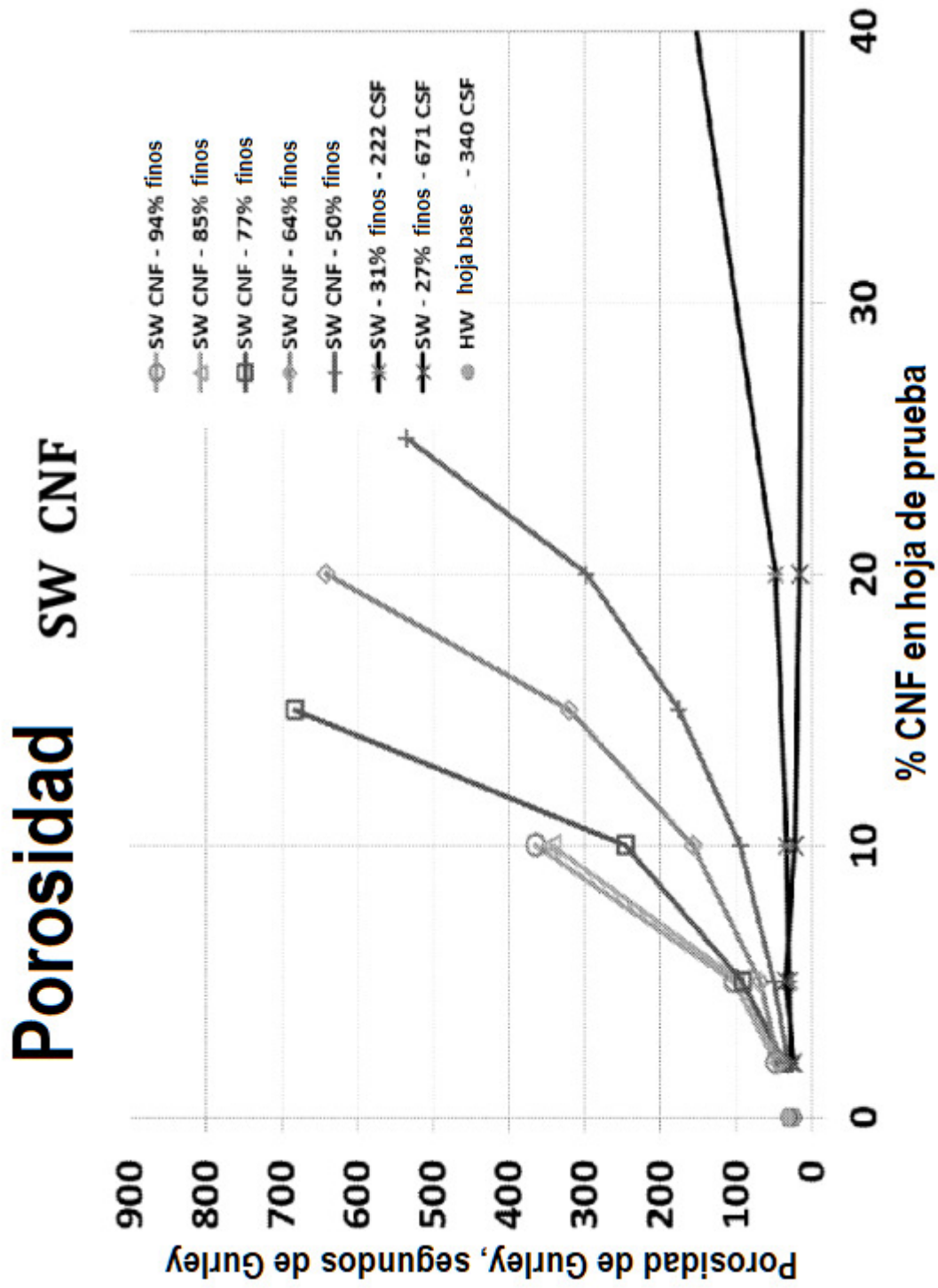


Fig. 8

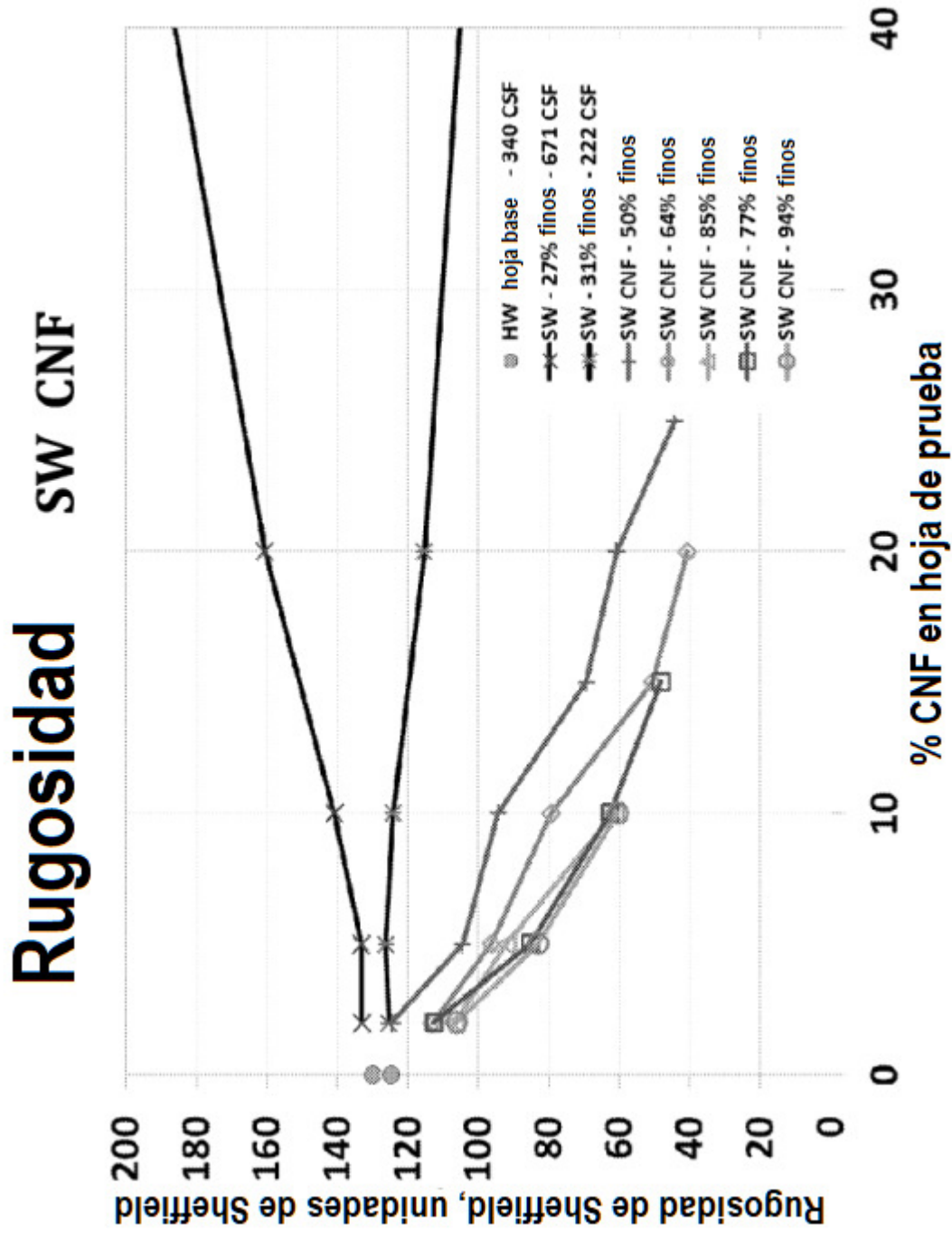


Fig. 9

Contracción de HS sin secar con adición de SW CNF

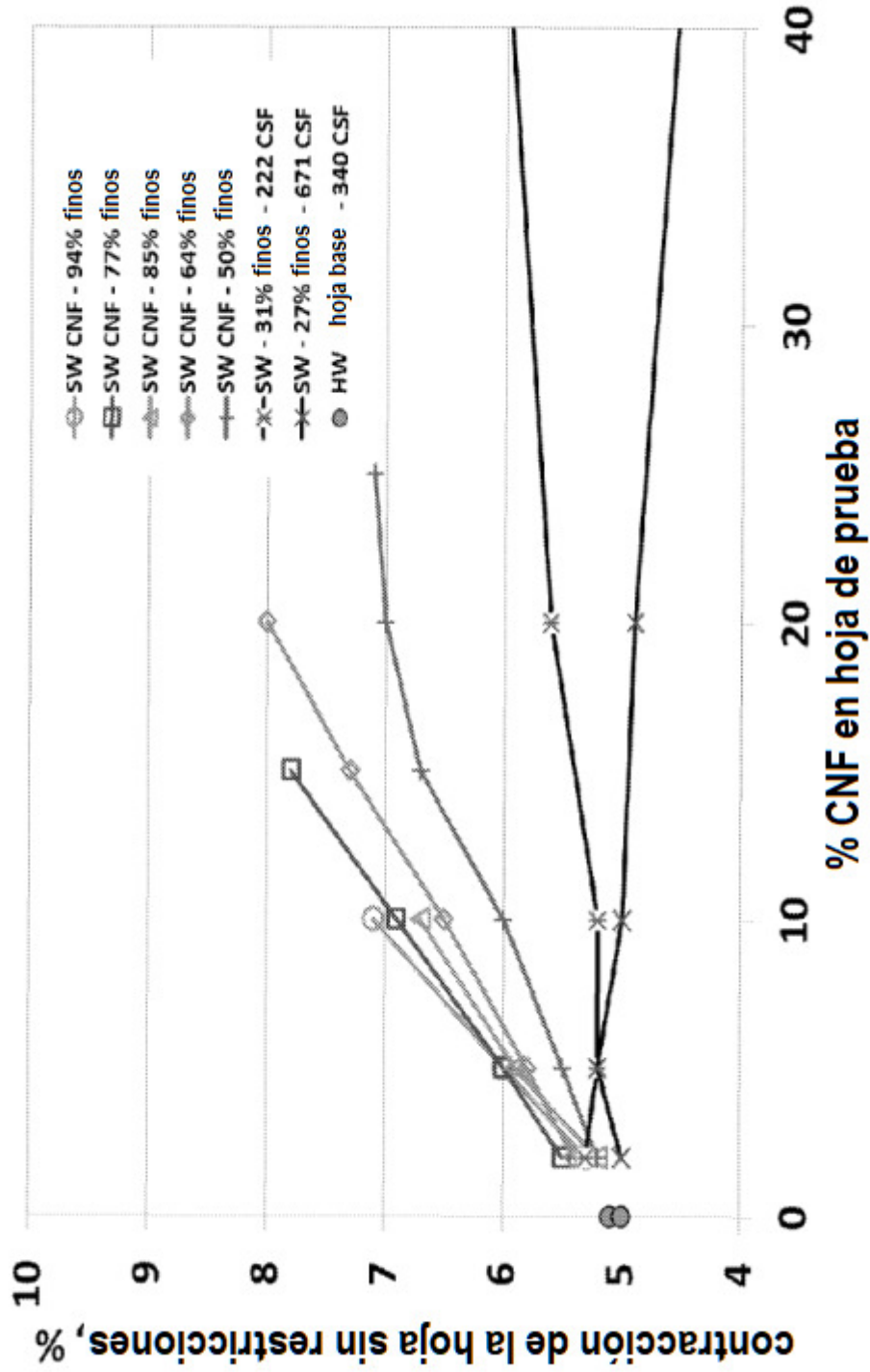


Fig. 10

Enlace interno SW CNF

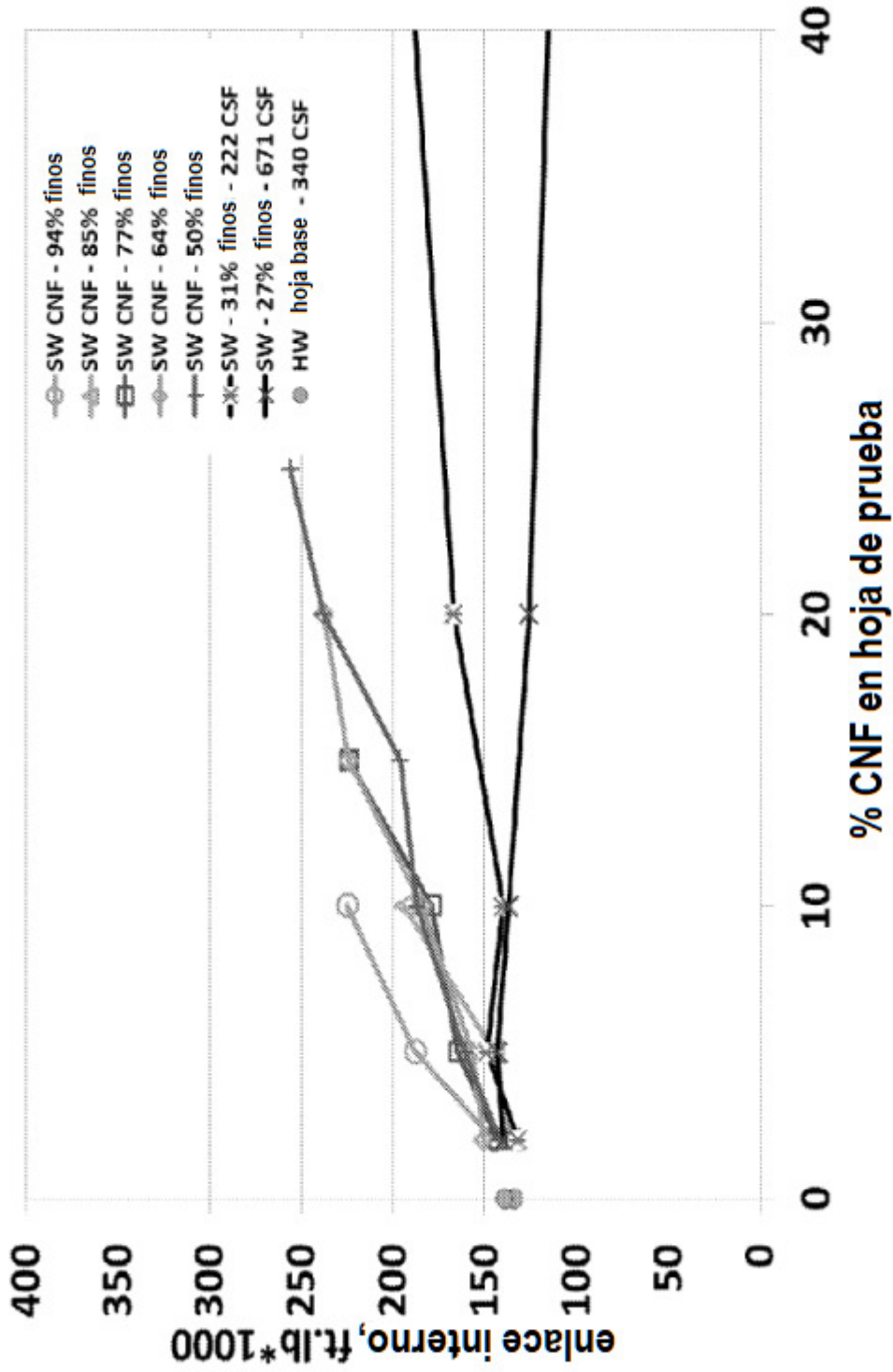


Fig. 11