



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **119133** (13) **C2**
(51) МПК (2019.01)

C08J 3/00
C08J 3/075 (2006.01)
D21B 1/04 (2006.01)
D21B 1/30 (2006.01)
D21C 9/00
D01F 2/02 (2006.01)
C08J 5/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2015 00645</p> <p>(22) Дата подання заявки: 30.03.2010</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.05.2019</p> <p>(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 09156703.2, 61/212,073</p> <p>(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 30.03.2009, 06.04.2009</p> <p>(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP, US</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 25.06.2015, Бюл.№ 12</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.05.2019, Бюл.№ 9</p> <p>(62) Номер та дата подання попередньої заявки, з якої виділено заявку, позначену кодом (21): а201112682, 30.03.2010</p>	<p>(72) Винахідник(и): Гейн Патрік А. К. (СН), Шолькопф Йоахім (СН), Гантенбайн Даніель (СН), Шенкер Міхель (СН)</p> <p>(73) Власник(и): ФАЙБЕРЛІН ТЕКНОЛОДЖІС ЛІМІТЕД, Par Moor Centre, Par Moor Road, Par, Cornwall, PL24 2SQ, United Kingdom (GB)</p> <p>(74) Представник: Міхашина Людмила Михайлівна, реєстр. №14</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: GB 663 621 A US 4 087 317 A US 4 481 077 A CA 2 437 616 A1 WO 02/090651 A WO 03/033815 A2 M. A. Hubbe et al: "What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review" BioResources, vol. 2, no. 4, 2007, pages 739-788, Retrieved from the Internet: URL: http://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_02/BioRes_02_4_739_788_Hubbe_VR_Recycling_Cellulosic_Fibers_Review.pdf</p>
--	--

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАНОФІБРИЛЯРНИХ ЦЕЛЮЛОЗНИХ ГЕЛІВ

(57) Реферат:

Даний винахід належить до способу одержання нанофібрилярних целюлозних гелів шляхом забезпечення целюлозних волокон та принаймні одного наповнювача та/або пігменту; поєднання целюлозних волокон та принаймні одного наповнювача та/або пігменту; та фібрилювання целюлозних волокон за наявності принаймні одного наповнювача та/або пігменту до утворення гелю, а також до нанофібрилярного целюлозного гелю, одержаного відповідно до цього способу, та їх застосувань.

UA 119133 C2

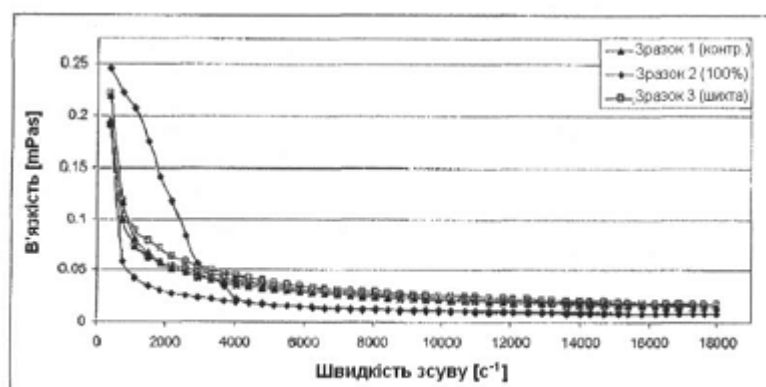


Fig. 3

Даний винахід належить до способу одержання нанофібрилярних целюлозних гелів та до нанофібрилярних целюлозних гелів, одержаних за цим способом.

Целюлоза являє собою структурний компонент стінки зародкової клітини зелених рослин та є найбільш розповсюдженою органічною сполукою на Землі. Вона становить великий інтерес для багатьох застосувань та промисловостей.

Целюлоза є основною складовою паперу та картону, а також текстильних виробів, виготовлених з бавовни, льону та інших рослинних волокон. Целюлозу можна переробляти на целофан, тонку прозору плівку та на штучний шовк (віскозу), важливе волокно, що застосовувалося для текстильних виробів від початку 20-го століття. Як целофан, так і віскоза відомі як "регенеровані целюлозні волокна".

Целюлозні волокна також застосовують у рідинній фільтрації, для утворення фільтрувального шару інертного матеріалу. Целюлоза надалі використовується для утворення гідрофільних та високопоглинальних губок.

Для промислового використання целюлозу переважно одержують з деревної пульпи та бавовни. Її переважно використовують для виготовлення картону та паперу, та щонайменше її перетворюють на широке розмаїття похідних виробів.

Целюлозну пульпу як сирий матеріал виробляють з деревини або стебел рослин, як-от коноплі, льону та маніла. Волокна пульпи складаються переважно з целюлози та інших органічних компонентів (геміцелюлоза та лігнін). Макромолекули целюлози (що складаються з 1-4 глікозидних зчеплених молекул β -D-глюкози) зв'язані разом водневими зв'язками для утворення так званої первинної фібрили (міцела), яка має кристалічні та аморфні домени. Кілька первинних фібрил (приблизно 55) утворюють так звану мікрофібрилу. Приблизно 250 таких мікрофібрил утворюють фібрилу.

Фібрили зібрані в декілька шарів (які можуть містити лігнін та/або геміцелюлозу) для утворення волокна. Індивідуальні волокна зв'язані разом лігніном також.

Пульпи, застосовувані у виробництві паперу, часто отримують шляхом подрібнення деревини та можливої обробки теплом та хімічними речовинами для видалення з целюлозних волокон небажаних сполук.

Волокна розмелюються та розрізаються до певної тонкості (залежно від бажаних властивостей). Розмелювання волокон домагаються за допомогою рафінера (як, наприклад, конічний роторно-статорний млин або дискові або подвійно-дискові рафінери). Рафінер також фібрилює волокна на поверхні, що означає, що деякі фібрили частково витягуються з поверхні волокон. Це приводить до кращого утримування та, часто, кращого прилипання до пігментів, які можуть додаватися при виробництві паперу, а також до збільшеного потенціалу водневого зв'язування між волокнами паперу. Результатом цього є поліпшення механічних властивостей. Побічний ефект також полягає в тому, що папір стає щільним та прозорішим через втрату світлорозсіювання, оскільки розмір вузлів розсіювання зрушується від прийнятного оптимуму половини довжини хвилі світла (пергамін та жиростійкий папір).

Коли волокна стають стоншеними під застосованою енергією, вони стають фібрильованими, позаяк клітинні стінки зруйновані та розірвані на прикріплені смужки, тобто на фібрили. Якщо це руйнування продовжується для відділення фібрил від тіла волокна, воно вивільняє фібрили. Руйнування волокон на мікрофібрили називають "мікрофібриляцією". Цей процес може продовжуватися доти, доки волокон не залишається та залишаються тільки фібрили нанорозмірів (товщини).

Якщо процес і далі триває та руйнує ці фібрили на дедалі менші, вони очевидно стають целюлозними фрагментами або наногелем. Залежно від того, як далеко заходить ця остання стадія, деякі нанофібрили можуть залишатися всередині цього нанофібрильного гелю. Руйнування на первинні фібрили можуть називати "нанофібриляцією", де може бути м'який перехід між двома режимами. Первинні фібрили утворюють у водному середовищі гель (метастабільну мережу первинних фібрил), який можуть називати "нанофібрилярним гелем". Гель, утворений з нанофібрил, може розглядатися як такий, що містить наноцелюлозу.

Нанофібрилярні гелі бажані, оскільки вони зазвичай містять дуже тонкі фібрили, що, як вважається, містяться в частині наноцелюлози, які виявляють сильніший зв'язувальний потенціал до самих себе або до будь-якого іншого наявного матеріалу, аніж до фібрил, які не є такими тонкими або не показують наноцелюлозну структуру.

Досяжна тонкість, однак, зі звичайно застосованими рафінерами обмежена. Також численні інші пристрої для руйнування частинок не здатні руйнувати целюлозні волокна до нанофібрил, як-от мішалки, згадані в US 2001/0045264, які тільки здатні відокремлювати фракції заданого розміру одну від одної.

Подібним чином, згідно з WO 02/090651, описано спосіб рециркуляції відходів пульпи, генерованих під час виробництва паперу, картону або щільного паперу, тоді як відходи очищення, що містять, з-поміж інших речей, волокна, пігменти та/або волокна, подрібнюють до певного розміру зерен шаровими млинами. Проте немає жодної згадки щодо фібриляції наявних волокон, не кажучи вже про фібриляцію до нанофібрил або нанофібрилярного целюлозного гелю.

Якщо бажане подальше руйнування волокон до нанофібрил або навіть до целюлозних молекул, потрібні інші методи.

Наприклад, згідно з US 4,374,702 представлено спосіб одержання мікрофібрильованої целюлози, що включає пропускання рідкої суспензії волоконної целюлози через гомогенізатор під високим тиском, що має отвір невеликого діаметра, де суспензію піддають перепаду тиску принаймні 3000 psi та високошвидкісній зрушувальній дії, після якої відбувається високошвидкісна гальмівна дія проти твердої поверхні, повторення пропускання цієї суспензії через отвір доти, доки зазначена целюлозна суспензія стає переважно стабільною суспензією, причому за допомогою згаданого способу зазначену целюлозу перетворюють на мікрофібрильовану целюлозу без значної хімічної зміни целюлозного вихідного матеріалу. Нанофібрилярний целюлозний гель не згадується.

У патенті US 6,183,596 B1 представлено спосіб одержання надмікрофібрильованої целюлози шляхом пропускання рідкої попередньо стоншеної пульпи через апарат розмелювання, що має два або більше жорна, які пристосовані так, щоб створювати тертя з метою мікрофібрилювання пульпи для одержання мікрофібрильованої целюлози та надалі надмікрофібрилювання одержаної мікрофібрильованої целюлози гомогенізатором під високим тиском для отримання надмікрофібрильованої целюлози. Проте тут немає жодної згадки щодо нанофібрилярного целюлозного гелю.

Крім того, можуть застосовуватися фрикційні млини надтонкого розмелювання, де млин зменшує волокна на стоншені за допомогою механічного розрізання (пор., наприклад, US 6,214,163 B1), що, проте, не приводить автоматичним чином до нанофібрилярного целюлозного гелю.

Механічне виготовлення нанофібрилярної целюлози не є звичайним. Наприклад, існує проблема збільшеної в'язкості під час процесу фібриляції. Це може зупинити процес цілком або збільшити потребу в специфічній енергії.

Відтак, досі існує необхідність способу одержання нанофібрилярних целюлозних гелів, який не тільки легко здійснювався б, але також був би енергоекономічним.

Однією з цілей даного винаходу є забезпечити такий спосіб одержання нанофібрилярних целюлозних гелів.

Зараз було виявлено, що в машинах, де пропускна здатність являє собою функцію в'язкості, спостерігають вигідне зменшення в'язкості нанофібрилярних целюлозних гелів шляхом додавання та спільної обробки певних наповнювачів та/або пігментів з целюлозним волокном, що містить пульпу, результатом чого є краща продуктивність.

Отже, вищезгадану проблему вирішують за допомогою способу одержання нанофібрилярних целюлозних гелів за даним винаходом.

Відтак, спосіб за даним винаходом відрізняється тим, що передбачає наступні стадії:

(a) забезпечення целюлозних волокон;

(b) забезпечення принаймні одного наповнювача та/або пігменту;

(c) поєднання целюлозних волокон та принаймні одного наповнювача та/або пігменту;

(d) фібрилювання целюлозних волокон за наявності принаймні одного наповнювача та/або пігменту доти, доки не утворений гель.

Нанофібрилярна целюлоза в контексті даного винаходу означає волокна, які принаймні частково зруйновані до початкових фібрил. Якщо ці початкові фібрили перебувають у водному середовищі - утворюється гель (метастабільна мережа первинних фібрил, що розглядається в межі тонкості як переважно наноцелюлоза), називаний "нанофібрилярним гелем", причому має місце м'який перехід між нановолокнами та нанофібрилярним гелем, що містить нанофібрилярні гелі, які містять змінний об'єм нанофібрил, всі з яких охоплюються терміном нанофібрилярних целюлозних гелів відповідно до даного винаходу.

В цьому відношенні, фібрилювання в контексті даного винаходу означає будь-який спосіб, який передусім руйнує волокна та фібрили впродовж їхніх довгих осей, результатом чого є зменшення діаметра волокон та фібрил, відповідно.

Відповідно до способу за даним винаходом, фібриляція целюлозних волокон за наявності принаймні одного наповнювача та/або пігменту забезпечує нанофібрилярний целюлозний гель. Фібриляцію здійснюють доти, доки утворюється гель, причому утворення гелю перевіряють

шляхом моніторингу в'язкості залежно від швидкості зсуву. Після поступового збільшення швидкості зсуву отримують певну криву, що відображає зменшення в'язкості. Якщо, згодом, швидкість зсуву поступово зменшують - в'язкість підвищується знову, але відповідні значення принаймні частини діапазону швидкості зсуву, коли зсув сягає нуля, нижчі, ніж при збільшуваній швидкості зсуву, що графічно відображено шляхом гістерезису в'язкості порівняно до швидкості зсуву. Як тільки спостерігається таке явище, нанофібрилярний целюлозний гель за даним винаходом утворено.

Крім того, під час фібриляції пульпи в машинах, де пропускна здатність являє собою функцію в'язкості, в'язкість гелю, утвореного відповідно до даного винаходу, є переважно нижчою за в'язкість відповідної суспензії нанофібрилярної целюлози, що фібрилюється за відсутності наповнювачів та/або пігментів.

В'язкість за Брукфілдом можуть вимірювати за допомогою будь-якого віскозиметра Брукфільда та стандартних операцій, відомих фахівцям.

Целюлозні волокна, що можуть застосовуватися у способі за даним винаходом, можуть бути такими, що містяться в пульпах, вибраних з групи, що включає евкаліптову пульпу, ялинову пульпу, соснову пульпу, букову пульпу, конопляну пульпу, бавовняну пульпу та їхні суміші. В одному прикладі здійснення все або частину цього целюлозного волокна можуть видаляти зі стадії рециркуляції матеріалу, що містить целюлозні волокна. Відтак, пульпа може також являти собою рециркульовану пульпу.

В принципі, розмір целюлозних волокон не є критично важливим. Придатними відповідно до даного винаходу є переважно будь-які волокна, комерційно доступні та що можуть оброблятися в пристрої, застосованому для їх фібриляції. Залежно від джерела походження, целюлозні волокна можуть мати довжину від 50 мм до 0,1 мкм. Такі волокна, так само, як ті, що мають довжину приблизно від 20 мм до 0,5 мкм, більш переважно від 10 мм до 1 мм, та типово від 2 до 5 мм, переважним чином можуть застосовуватися в даному винаході, тоді як також придатними можуть бути довші та коротші волокна.

Для застосування за даним винаходом є вигідним, щоб целюлозні волокна подавалися у формі суспензії, особливо водної суспензії. Переважно такі суспензії мають уміст твердої речовини від 0,2 до 35 % мас, більш переважно 0,25-10 % мас, навіть більш переважно 0,5-5 % мас, особливо 1-4 % мас, найбільш переважно 1,3-3 % мас, наприклад 1,5 % мас.

Зазначений принаймні один наповнювач та/або пігмент вибирають з групи, що включає осадовий карбонат кальцію (PCC); природний розмелений карбонат кальцію (GCC); доломіт; тальк; бентоніт; глину; магнезит; сатиніт; сепіоліт; гантит; діатоміт; силікати та їх суміші. Осадовий карбонат кальцію, який може мати ватеритну, кальцитну або арагонітну кристалічну структуру, та/або природний розмелений карбонат кальцію, що може бути вибраний з мармуру, вапняку та/або крейди, є особливо переважними.

В окремому прикладі здійснення, може бути вигідним застосування надтонкого дискретного призматичного, скаленоедричного або ромбоедричного осадового карбонату кальцію.

Наповнювачі та/або пігменти можуть забезпечуватися у формі порошку, хоча вони переважно додаються у формі суспензії, як-от водна суспензія. В цьому випадку вміст твердої речовини суспензії не є критично важливим, поки вона являє собою прокачувану рідину.

В переважному прикладі виконання частинки наповнювача та/або пігменту мають медіанний розмір частинки від 0,5 до 15 мкм, переважно 0,7-10 мкм, більш переважно 1-5 мкм та найбільш переважно 1,1-2 мкм, наприклад 1,5-3,2 мкм.

Особливо переважно, щоб частинки наповнювача та/або пігменту мали медіанний розмір частинки від 0,01 до 15 мкм, переважно 0,1-10 мкм, більш переважно 0,3-5 мкм та найбільш переважно 0,5-4 мкм.

Для визначення медіанного розміру частинки за масою, d_{50} , для частинок, що мають d_{50} більший за 0,5 мкм, застосовували пристрій Sedigraph 5100 від компанії Micromeritics, США. Вимірювання здійснювали у водному розчині 0,1 % мас. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Зразки диспергували із застосуванням високошвидкісної мішалки та ультразвуку. Для визначення медіанного розміру частинок за об'ємом, для частинок, що мають $d_{50} \leq 500$ нм, використовували Malvern Zetasizer Nano ZS від компанії Malvern, Британія. Вимірювання здійснювали у водному розчині 0,1 % мас. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Зразки диспергували із застосуванням високошвидкісної мішалки та ультразвуку.

Наповнювачі та/або пігменти можуть бути об'єднані з диспергуючими агентами, як-от вибрані з групи, що включає гомополімери або співполімери полікарбонових кислот та/або їхні солі або похідні, як-от складні ефіри на основі, наприклад, акрилової кислоти, метакрилової кислоти, малеїнової кислоти, фумарової кислоти, ітаконової кислоти, наприклад акриламідні або акрилові складні ефіри, як-от метилметакрилат, або їх суміші, лужні поліфосфати, фосфонові, лимонні та винні кислоти та їхні солі або складні ефіри, або їх суміші.

Поєднання волокон та принаймні одного наповнювача та/або пігменту може здійснюватися шляхом додавання наповнювача та/або пігменту до волокон за одну або кілька стадій. Також волокна можуть додаватися до наповнювача та/або пігменту за одну або кілька стадій. Наповнювач та/або пігмент, так само як волокна, може додаватися повністю або частинами перед або під час стадії фібрилювання. Проте додавання перед фібрилюванням є переважним.

Під час процесу фібриляції розмір наповнювачів та/або пігментів, так само як розмір волокон, може змінюватися.

Переважним чином, вагове співвідношення волокон до наповнювачів та/або пігментів на основі сухої ваги складає від 1:33 до 10:1, більш переважно 1:10-7:1, навіть більш переважно 1:5-5:1, типово 1:3-3:1, особливо 1:2-2:1 та більш переважно 1:1,5-1,5:1, наприклад 1:1.

Дозування наповнювача та/або пігменту може бути критичним. Якщо є забагато наповнювача та/або пігменту, це може вплинути на утворення гелю. Відтак, якщо не спостерігається утворення гелю в специфічній комбінації, може бути необхідним зменшити кількість наповнювача та/або пігменту.

Крім того, в одному прикладі здійснення комбінацію спостерігають протягом 2-12 годин, переважно 3-10 годин, більш переважно 4-8 годин, наприклад 6 годин, перед її фібрилюванням, оскільки це ідеальним чином має результатом набухання волокон, що полегшує фібриляцію.

Набухання волокон може бути полегшене за допомогою зберігання при підвищеному рН, а також шляхом додавання целюлозних розчинників, як-от, наприклад, мідь(II)етилендіамін, залізо-натрій-тарtrat або літій-хлор/диметилацетамін, або іншим відомим у галузі способом.

Фібрилювання здійснюють засобами будь-якого придатного пристрою. Переважним чином, пристроєм є гомогенізатор. Це може бути фрикційний млин надтонкого розмелювання, як описано в US 6,214,163 або US 6,186,596.

Придатні для застосування є будь-які комерційно доступні гомогенізатори, особливо гомогенізатори високого тиску, де суспензії протискуються під високим тиском через зменшений отвір, який може включати клапан, та випускаються зі зменшеного отвору під високим тиском проти твердої ударної поверхні безпосередньо перед зменшеним отвором, зменшуючи в такий спосіб розмір частинки. Тиск може генеруватися насосом, як-от поршневий насос, та ударна поверхня може містити ударне кільце, що простягається навколо отвору кільцевого клапана. Наприклад, як гомогенізатор, може застосовуватися в даному винаході Ariete NS2006L від GEA Niro Soavi. Проте, серед інших, можуть застосовуватися також гомогенізатори, як-от: APV Gaulin Series, HST HL Series або Alfa Laval SHL Series.

Крім того, пристрої, як-от млини надтонкого розмелювання, наприклад Super Mass Colloider, можуть вигідним чином використовуватися в даному винаході.

Даний спосіб виготовлення є особливо вигідним відносно до його ефективності. Як зазначено вище, відомі пульпові суспензії або гелі мають недолік, що полягає у відносно високій в'язкості в процесі фібриляції, що часто призводить до високого споживання енергії, що не є бажаним як з економічного, так і екологічного погляду.

Загальним чином, мінімізація в'язкості в процесі вможливорює дві переваги:

(i) гель може утворюватися більш ефективним чином, але, тим не менш, в'язкість зростатиме (на лінії нижчого рівня), коли поступово утворюватиметься гель,

(ii) навіть більш вигідним чином, гель може утворюватися під час критичних процесів в'язкості шляхом протікання з винаходом до того, як в'язкість знову зросте ближче до максимуму перебігу, оброблюваного в процесі, що означає, що відбувся прогрес до більш тонкоподрібненого гелю, ніж міг бути досягнутий попередньо.

Відтак, загальна енергія, що має бути застосована для отримання певної в'язкості, значно вища для гелів, що містять той самий тип та кількість пульпи, як нанофібрилярні целюлозні гелі відповідно до даного винаходу, але не містять наповнювача та/або пігменту. Те саме стосується гелів або суспензій того самого різновиду та кількості пульпи, але де після фібриляції додавали наповнювач та/або пігмент.

Відповідно, ефективність нанофібрилярного целюлозного гелю стосовно до загального енергоспоживання для отримання певної в'язкості за Брукфільдом вища за ефективність відповідного нанофібрилярного целюлозного гелю або суспензії при фібриляції за відсутності наповнювачів та/або пігментів або відповідного гелю або суспензії, що не містить наповнювача та/або пігменту.

Відтак, наступний аспект даного винаходу полягає в забезпеченні способу підвищення ефективності виробництва нанофібрилярних целюлозних гелів шляхом приготування нанофібрилярних гелів за допомогою вищеописаного способу.

Іншим об'єктом даного винаходу є нанофібрилярний целюлозний гель, отриманий за допомогою способів відповідно до винаходу, ефективність яких стосовно до загального

енергоспоживання для отримання певної в'язкості за Брукфільдом переважно є вищою за ефективність відповідного нанофібрилярного целюлозного гелю при фібриляції за відсутності наповнювачів та/або пігментів або відповідного гелю, що не містить наповнювача та/або пігменту.

Завдяки їхнім властивостям механічної міцності, нанофібрилярні целюлозні гелі можна вигідним чином використовувати з різними цілями, як-от у композиційних матеріалах, пластмасі, фарбах, гумі, бетоні, кераміці, адгезивах, продуктах харчування, або при загоєнні ран.

Нижче описані фігури та приклади й експерименти, подані для пояснення даного винаходу, але жодним чином не мають його обмежувати.

Опис фігур:

Фіг. 1 показує прогрес в'язкості за Брукфільдом під час гомогенізації сумішей пульпи з та без карбонату кальцію.

Фіг. 2 показує в'язкість за Брукфільдом сумішей пульпи з та без карбонату кальцію, доданого перед або після гомогенізації.

Фіг. 3 показує залежність в'язкості сумішей пульпи з та без карбонату кальцію, доданого перед та після гомогенізації на швидкість зсуву.

Фіг. 4a та b показують знімки SEM тільки волокон (Фіг. 4a), волокон та 100 % мас. карбонату кальцію на основі ваги наявних волокон перед гомогенізацією (Фіг. 4b).

Фіг. 5a та b показують знімки SEM тільки волокон (Фіг. 5a), волокон та 100 % мас. карбонату кальцію на основі ваги волокон, наявних після 2 годин гомогенізації (Фіг. 5b).

Фіг. 6a-c показують знімки SEM тільки волокон (Фіг. 6a), волокон та 100 % мас. карбонату кальцію на основі ваги волокон, наявних після 10 годин гомогенізації (Фіг. 6b).

Фіг. 7 показує ефективність утворення гелю сумішей з та без наповнювачів карбонату кальцію.

Фіг. 8 показує ефективність утворення гелю сумішей, що містять карбонат кальцію та тальк нанорозмірів як наповнювачі.

Приклади

А) Реологічна характеристика

Для пояснення даного винаходу, високоочищену пульпу (стандартну евкаліптову пульпу з 20 °SR, очищену до 80-83 °SR із застосуванням рафінера пульпи, використовуюваного в паперових установках) та суміш цієї пульпи з визначеною кількістю карбонату (100 % мас. за сухою вагою наявних волокон, сухий/сухий (d/d) фібрилювали гомогенізатором. Пульпу (базову) та суміш гомогенізували протягом 10 годин під тиском близько 1000 бар та здійснювали вимірювання в'язкості та робили знімки SEM з визначеними інтервалами часу.

В'язкість (при 50 °C) бази 560 мПа-сек. через 10 годин гомогенізування могла бути зменшена до 435 мПа-сек. співгомогенізуванням з 100 % мас. карбонату кальцію (Омікарб 1 AV) на основі сухої ваги наявних волокон.

Для того, щоб перевірити, чи саме тільки додавання карбонату кальцію призводить до зменшення в'язкості гомогенізованої пульпи, чи ж потрібне співгомогенізування, зразок уже гомогенізованої пульпи змішували з карбонатом кальцію (100 % мас. карбонату кальцію на основі сухої ваги наявних волокон, d/d), називану "шихта".

В'язкість "шихти" (865 мПа-сек.) була вищою за в'язкість співгомогенізованої суміші (435 мПа-сек.) та навіть вищою за в'язкість гомогенізованого контролю (560 мПа-сек.) без наявного карбонату кальцію.

Карбонатні суспензії з тим самим умістом твердої речовини, але без гомогенізованої пульпи, з другого боку, не показують значно вищої в'язкості, ніж зразки, що містять волокно.

2. Матеріал

Карбонат: Оmyacarb 1-AV (GCC, вміст твердої речовини 100 % мас. на основі ваги наявних волокон, медіанний розмір частинок за вагою $d_{50}=1,7$ мкм, виміряний за допомогою Sedigraph 5100), поданий компанією Оmya AG.

Пульпа: Стандартна евкаліптова пульпа (20 °SR), фібрильована до 80-83 °SR із застосуванням рафінера, використовуюваного в паперових установках. Ступінь Schopper-Riegler (°SR) вимірювали відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1.

3. Експериментальна установка

Для одного довготермінового дослідження для гомогенізатора 1000 г (вміст твердої речовини близько 3 % мас.) одержаної пульпи змішували з 1250 г водопровідної води, застосовуючи мішалку (розчинювальний диск, що має швидкість обертання 4000 обертів на хвилину), отримуючи вміст твердої речовини близько 1,3 % мас. Якщо необхідно, додавали відповідну кількість карбонату кальцію (Омікарб 1 AV) при подальшому перемішуванні (пор. Таблицю 1). Відповідні кількості цієї суспензії використовували для здійснення експериментів із

в'язкості та мікрознімків SEM, як описано нижче. Залишок суспензії переміщували до резервуара гомогенізатора. Зразки, використані для вимірювань в'язкості, рециркулювали у способі після здійснення вимірювань.

Таблиця 1

№ зразка	Карбонат кальцію	Кількість [мас. %, d/d]	Вихідний уміст тверд. речовини [мас. %]	Остаточний вміст твердої речовини [мас. %]	Загальний час у гомогенізаторі [год.]
1	Оміакarb 1 AV	0	1,3	1,7	10
2	Оміакarb 1 AV	100	2,6	2,4	10

5

3.2 Гомогенізатор

Гомогенізатор (GEA Niro Soavi; тип NS 2006 L) застосовували для експериментів з фібриляції. Резервуар перемішували зовнішньою подвійно-гвинтовою мішалкою для попередження осадження суспензії та підтримання гарного перетворення.

10 Машина починала працювати без жодного застосованого тиску (поршні на обох стадіях гомогенізації були повністю відігнуті) та з найнижчою швидкістю подання. Для пристосування тиску до близько 1000 бар залучали тільки поршень першої стадії. Час реакції починався, коли досягали тиску 1000 бар, де спостерігалися коливання тиску на ± 200 бар. Постійний знижений або надлишковий тиск компенсували завдяки зміні положення поршня.

15 Суспензію утримували в стані обертання. Зразки відбирали після гомогенізаційної камери (перед входженням знову до резервуара) для забезпечення принаймні одного проходження волокон через гомогенізаційну камеру.

4. Способи

4.1 Вимірювання в'язкості

20 4.1.1 В'язкість за Брукфільдом

Вимірювання в'язкості здійснювали на віскозиметрі Brookfield DV-II+. Частоту обертання двигуна встановлювали на значенні 100 обертань на хвилину та в'язкість зчитували після 10, 60 та 600 секунд. Зразки вимірювали або за температури навколишнього середовища, або при 50 °C. Зразки підігрівали в термально-контрольованій ультразвуковій ванні.

25 4.1.2 Вимірювання реології

Реологічні вимірювання здійснювали, застосовуючи Paar-Physika MCR 300 з вимірювальною системою CC28.7. Зразки вимірювали при 20 °C.

4.2 SEM

30 Скануючі електронні мікрознімки (SEM) одержували шляхом додавання 0,5 г зразків до 200 см³ дистильованої води, яку згодом фільтрували через 0,8 мкм пористий нітроцелюлозний фільтр. Фільтр із вище розташованим зразком висушували у вакуумній сушарці. Речовини, отримані на мембранному фільтрі в такий спосіб, напилювали 50 нм золота та оцінювали в SEM при різних збільшеннях.

5. Результати

35 5.1 Вимірювання в'язкості

На Фіг. 1 можна побачити розвиток значення в'язкості (за Брукфільдом) протягом гомогенізації. В'язкість зчитували після 600 секунд. Зразки вимірювали при близько 35 °C (що було температурою зразків, відібраних безпосередньо після гомогенізаційної камери). Зразок 1 становить лише пульпу та, отже, застосовується як контрольний матеріал для Зразка 2, що містить карбонат кальцію. Як уже згадано, в'язкість зростає під час фібриляції. Як можна побачити, Зразок 2, що містить 100 % мас. карбонату кальцію (на основі сухої ваги наявних волокон; d/d), завжди мав нижчу в'язкість, ніж контрольний, але також збільшувалася, зі збільшенням часу гомогенізації.

45 Для пересвідчення, чи необхідна наявність карбонату кальцію під час гомогенізації для зниження в'язкості, також одержували й досліджували шихту гомогенізованого (10 год.) Зразка 1 та 100 % мас. карбонату кальцію (на основі сухої ваги наявних волокон; d/d), додану після гомогенізації. В'язкість зчитували після 10, 60 та 600 секунд. Зразки підігрівали в термально-контрольованій ультразвуковій ванні та вимірювали при 50 °C.

50 На Фіг. 2 показано в'язкості чистої гомогенізованої пульпи (Зразок 1) та пульпи, співгомогенізованої з 100 % мас. карбонату кальцію (на основі сухої ваги наявних волокон; d/d) (Зразок 2), та сумішей гомогенізованої пульпи та 100 % мас. карбонату кальцію (на основі сухої ваги наявних волокон; d/d), доданих після гомогенізації (шихта). В цьому відношенні, "10", "60"

та "600" стосуються значень в'язкості за Брукфільдом, взятій після 10, 60 та 600 секунд після увімкнення двигуна.

Як можна побачити, співгомогенізована суміш має меншу в'язкість, ніж контрольна, тоді як шихта має вищу в'язкість, ніж відповідна співгомогенізована суміш (Зразок 2) та контрольна (Зразок 1).

При порівнянні остаточних значень в'язкості (за час гомогенізації 10 годин) на Фіг. 1 та Фіг. 2, можна побачити злегка різні значення. Ця різниця пояснюється залежністю температури від в'язкості сумішей пульпи.

5.2 Вимірювання реології

Як можна побачити на Фіг. 3, всі зразки показують поведінку розріджування при зсуві. В Таблиці 2 показано в'язкості контролю, співгомогенізованої суміші 100 % мас. карбонату кальцію та 100 % мас. шихти при 18000 сек.⁻¹. Подібно до даних вимірювань за Брукфільдом (Фіг. 2), співгомогенізований 100 % мас. карбонат має найнижчу в'язкість (8 мПа-сек.) та 100 % мас. карбонатна шихта - найвищу в'язкість (17 мПа-сек.).

Таблиця 2

Зразок	В'язкість [мПа-сек.] при 18000 сек. ⁻¹
Зразок 1 (контроль)	14
Зразок 2 (співгомогенізований з 100 % мас. карбонатом)	8
Зразок 3 (шихта з 100 % мас. карбонатом)	17

Крім того, на Фіг. 3 можна чітко побачити, що має місце гістерезис у випадку Зразка 2, що представляє випадок волокон, співгомогенізованих з 100 % мас. карбонатом кальцію.

При низьких швидкостях зсуву, в'язкість поступово зменшується, коли зсув збільшується, до швидкості зсуву близько 18000 сек.⁻¹. Після поступового повільного зменшення швидкостей зсуву, можна спостерігати нижчі в'язкості, ніж при відповідних швидкостях зсуву на попередній стадії підвищення, тоді як у даному випадку в'язкість завжди залишається нижчою за такі на попередній стадії, та нижчою за в'язкість шихти та тільки пульпа Зразка 1 за подібних умов зсуву.

Ця поведінка не тільки показує низькі в'язкості, які можна досягти відповідно до винаходу, але також це є чітким знаком утворення гелю.

5.3 SEM

Порівнюючи Фіг. 4a (щодо Зразка 1) та Фіг. 4b (щодо Зразка 2) перед гомогенізацією, відповідно з Фіг. 5a та 5b після 2 годин гомогенізування, відповідно, та Фіг. 6a та 6b після 10 годин гомогенізування, відповідно, можна побачити, що волокна пульпи стали тоншими при збільшенні часу гомогенізації, та, без бажання бути зв'язаними цією теорією, виявляється, що після досягнення певної тонкості фібрил вони огортаються навколо карбонатних часток та утворюють різновид шару на верхній частині карбонатних часток.

В) Ефективність утворення гелю

"Ефективність" у контексті даного винаходу визначають як в'язкість за Брукфільдом (вища в'язкість за Брукфільдом означає стабільніший гель, що означає вищий ступінь фібриляції), досягнуту на питоме енергоспоживання:

1. Обробка

Всі Приклади (Зразки 4-9) обробляли у фрикційному млині надтонкого розмелювання (Supermasscolloider від Masuko Sangyo Co. Ltd, Японія (Модель МКСА 6-2)) зі встановленими шліфувальними каменями з карбіду кремнію з піском класу 46 (розмір піску 297-420 мкм). Проміжок між шліфувальними каменями встановлювали на "-50" мкм (динамічний 0-пункт, як описано в керівництві, доданому постачальником). Швидкість обертового жорна коригували до 2500 обертань на хвилину для проходжень 1-5, 2000 обертань на хвилину для проходжень 6 та 7, до 1500 обертань на хвилину для проходжень 8 та 9, до 1000 обертань на хвилину для проходжень 10 та 11, до 750 обертань на хвилину для проходжень 12 та 13, та до 500 обертань на хвилину для проходжень 14 та 15.

2. Вимірювання енергії

Вимірювання енергії здійснювали шляхом встановлення електричного лічильника (ELKO Sytème AG, DIZ D665Di) між основним джерелом електроживлення та трансформатором для вимірювання енергії, застосованої всією системою Supermasscolloider (наданою подавальним пристроєм). Електричний лічильник надсилає один сигнал через Wh до цифрового лічильника (Hengstler, tico 731) для вможливлення зчитування енергоспоживання на проходження наприкінці проходження з точністю одного Wh.

3. Вимірювання ваги

Уміст твердої речовини вимірювали, застосовуючи Mettler Toledo HB 43-S Halogen solids balance. Кінцеву загальну масу вимірювали із застосуванням Mettler PK 36 Delta Range balance. Вихідна суха маса становить суму всіх сухих навантажень на початку експерименту (детальні

5 склади можна знайти в описах одиночних експериментів).

4. Визначення в'язкості за Брукфільдом

В'язкість за Брукфільдом вимірювали віскозиметром Brookfield Model DV-II+.

Для кращого порівняння даних вимірювання за Брукфільдом, в'язкість за Брукфільдом вимірювали при послідовному розріджуванні для обчислення в'язкості за Брукфільдом при

10 фіксованому вмісті твердих речовин. Додатково було визначено, що тільки співвідношення сухого целюлозного вмісту (що походить із сухої пульпи) до води береться як контрольний параметр для в'язкості за Брукфільдом. Для обчислення целюлозного сухого вмісту твердих речовин (s.c.c) використовують таку формулу:

$$s.c.c = \frac{\frac{s.c.}{p_c + p_f}}{100 - \left(p_f \cdot \frac{s.c.}{p_c + p_f} \right)}$$

15 s.c.c : вміст целюлозних твердих речовин,

s.c. : виміряний уміст твердих речовин зразка,

p_c : частковий целюлозний уміст, на визначення = 1,

p_f : наповнювач частин, вагове співвідношення до часткового целюлозного вмісту

Стандартизовану в'язкість за Брукфільдом BV_{2%} визначали згідно з наступним способом:

20 1. Вимірюють уміст твердої речовини та в'язкість та Брукфільдом (100 обертань на хвилину, вимірювання після 30 секунд) оригінального продукту.

2. Три розрідження оригінальних продуктів здійснювали шляхом додавання відповідних кількостей водопровідної води, вміст твердих речовин якої (вага принаймні 10 г) та в'язкості за Брукфільдом (100 обертань на хвилину, вимірювання після 30 секунд) вимірюють.

25 3. Виконують ху-точкову діаграму (x: уміст твердої речовини, y: в'язкість за Брукфільдом) та точки узгоджують з кривою потужності (y=ax^b).

4. Застосовують параметри a і b для обчислення в'язкості за Брукфільдом за стандартизованим умістом целюлозної твердої речовини x_s 2 % мас.

30 Для виправлення властивого впливу Оміокарбу 1 AV (Зразки 5-7) на в'язкість за Брукфільдом гелів, порівняльний гель, що не містить наповнювача (Зразок 4) змішували з відповідними кількостями Оміокарбу 1 AV (для отримання подібних співвідношень, як у Зразках 5-7). BV_{2%} цих сумішей визначали відповідно до вищеописаної процедури та було обчислено виправлення відсотків щодо гелю, який не містить наповнювачів. Коригування відсотків складають: для 0,1 р (частина за вагою; d/d; пор. Зразок 5) наповнювач <0,1 % (ігноровано), 3р (частини за вагою; d/d; пор. Зразок 6) наповнювач: - 14,5 %, 10р (частина за вагою; d/d; пор. Зразок 7) наповнювач: - 37,5 %.

Відповідні коригування для Зразків 8 та 9 не виконувалися, отже, подані значення "ефективності", описані нижче, будуть переоцінені в діапазоні від близько 15 % до 20 %).

5. Обчислення питомого енергоспоживання

40 Питоме енергоспоживання на проходження E_n обчислюють згідно з наступною формулою:

$$E_n = \frac{E_n}{m_n}$$

$$m_n = m_1 - \frac{n}{14} (m_1 - m_{15})$$

$$m_{15} = \sigma \cdot M,$$

E_n : питома енергія проходження n [MVH/dmt]

45 E_n : виміряна енергія проходження n [Wh]

m_n : суха вага проходження n [г]

m₁ : вихідна суха вага [г]

m₁₅ : кінцева суха вага [г]

n : кількість проходжень

50 σ : вміст твердих речовин кінцевої ваги [мас. %]

М: кінцева загальна вага [г]

6. Обчислення "Ефективності"

Ефективність (ε) у контексті даного винаходу визначають як в'язкість за Брукфільдом (вища в'язкість за Брукфільдом означає більш стабільний гель, який означає вищий ступінь фібриляції), отриманий на питома енергоспоживання:

$$\varepsilon = \frac{BV_{2\%}}{E_{1-15}}$$

$$\varepsilon : \text{"Ефективність"} \left[\frac{\text{mPas}}{\text{MWh/dmt}} \right],$$

$BV_{2\%}$: В'язкість за Брукфільдом при 2 % мас. твердої речовини [mPas],

E_{1-15} : Загальна питома енергія одного прикладу [MWh/dmt]

7. Матеріал

Оміакarb 1 AV: постачений від Отуа AG; Подрібнений порошок карбонату кальцію, вироблений з високоякісного білого мармуру; Медіанний розмір частинок за вагою $d_{50}=17$ мкм, виміряний за допомогою Sedigraph 5100.

Нано GCC: Природний розмелений карбонат кальцію (мармур від Vermont); Диспергована суспензія (вміст твердих речовин 50 % мас); Медіанний розмір частинок за об'ємом d_{50} становить 246 нм, як виміряно за допомогою Malvern Zetasizer Nano ZS.

Фінтальк F40: Finntalc F40, постачуваний Mondo Minerals; Тальковий наповнювач для паперу та картону.

Евкалиптова пульпа: Сухі пластини, яскравість 88,77 %, 17 °SR.

Соснова пульпа: Сухі пластини, яскравість 88,19 %, 20 °SR.

8. Приготування зразків

Зразок 4 (порівняльний):

180 г Евкалиптової пульпи та 5820 г водопровідної води змішували за допомогою мішалки Pendraulik при 2000 обертаннях на хвилину зі встановленим розчинювальним диском ($d=70$ мм) принаймні протягом 10 хвилин. Суміш обробляли Supermasscolloider, як описано вище у відповідному абзаці. Приклад здійснювали тричі для того, щоб показати його відтворюваність.

Зразок 5:

180 г Евкалиптової пульпи, 5820 г водопровідної води та 18 г Оміакarбу 1 AV (10:1 пульпи до наповнювача, сухий/сухий) змішували за допомогою мішалки Pendraulik при 2000 обертаннях на хвилину зі встановленим розчинювальним диском ($d=70$ мм) принаймні протягом 10 хвилин. Суміш обробляли Supermasscolloider, як описано вище у відповідному абзаці. Приклад здійснювали тричі для того, щоб показати його відтворюваність.

Зразок 6:

180 г Евкалиптової пульпи, 5820 г водопровідної води та 540 г Оміакarбу 1 AV (1:3 пульпи до наповнювача, сухий/сухий) змішували за допомогою мішалки Pendraulik при 2000 обертаннях на хвилину зі встановленим розчинювальним диском ($d=70$ мм) принаймні протягом 10 хвилин. Цю суміш обробляли Supermasscolloider, як описано вище у відповідному абзаці. Цей експеримент здійснювали двічі для того, щоб показати його відтворюваність.

Зразок 7:

180 г Евкалиптової пульпи, 5820 г водопровідної води та 1800 г Оміакarбу 1 AV (1:10 пульпи до наповнювача, сухий/сухий) змішували за допомогою мішалки Pendraulik при 2000 обертаннях на хвилину зі встановленим розчинювальним диском ($d=70$ мм) принаймні протягом 10 хвилин. Суміш обробляли Supermasscolloider, як описано вище у відповідному абзаці.

Зразок 8:

180 г Соснової пульпи, 5820 г водопровідної води та 180 г Finntalc F40 (1:1 пульпи до наповнювача, сухий/сухий) змішували за допомогою мішалки Pendraulik при 2000 обертаннях на хвилину зі встановленим розчинювальним диском ($d=70$ мм) принаймні протягом 10 хвилин. Цю суміш обробляли Supermasscolloider, як описано вище у відповідному абзаці.

Зразок 9:

180 г сухої евкалиптової пульпи, 5820 г водопровідної води та 360 г Нано GCC (1:1 пульпи до наповнювача, сухий/сухий) змішували за допомогою мішалки Pendraulik при 2000 обертаннях на хвилину зі встановленим розчинювальним диском ($d=70$ мм) принаймні протягом 10 хвилин. Цю суміш обробляли Supermasscolloider, як описано вище у відповідному абзаці.

9. Результати

Зразки 4-7:

При порівнянні зразків 4-7, очевидним є те, що ефективність збільшується для гелів, що були одержані за наявності більшої кількості наповнювача, тобто до 250 %. Досягнення ефективності має бути більшим за 15 %, порівняно до гелю, що утворювався за відсутності наповнювача.

5 Зразки 8 і 9:

Зразки 8 і 9 не піддавалися коригуванню щодо в'язкості за Брукфільдом через природне збільшення в'язкості за Брукфільдом через додавання наповнювача (див. розділ "Визначення в'язкості за Брукфільдом").

10 Проте, як можна побачити на Фіг. 8, ефективність вища на близько 75 %, ніж один з порівняльних прикладів 4, та все ще вища на 40 %, якщо було враховане коригування вимірюваного значення ефективності на мінус 20 %.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

15 1. Спосіб одержання нанофібрилярних целюлозних гелів, який **відрізняється** тим, що включає наступні стадії:

(a) забезпечують целюлозні волокна;

(b) забезпечують принаймні один наповнювач та/або пігмент;

(c) поєднують целюлозні волокна та принаймні один наповнювач та/або пігмент;

20 (d) фібрилюють целюлозні волокна у водному середовищі за наявності принаймні одного наповнювача та/або пігменту до утворення нанофібрилярного целюлозного гелю, де утворення гелю перевіряють шляхом моніторингу в'язкості суміші залежно від швидкості зсуву, де зменшення в'язкості суміші після поступового збільшення швидкості зсуву більше за відповідне збільшення в'язкості після наступного поступового зменшення швидкості зсуву щодо принаймні частини діапазону швидкості зсуву, коли зсув сягає нуля.

25 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що в'язкість за Брукфільдом отриманого нанофібрилярного целюлозного гелю нижча за в'язкість за Брукфільдом відповідної нанофібрилярної целюлозної суспензії, що була фібрильована за наявності наповнювачів та/або пігментів.

30 3. Спосіб за будь-яким з пп. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що целюлозні волокна являють собою такі, що містяться в пульпах, вибраних з групи, що включає евкаліптову пульпу, ялинову пульпу, соснову пульпу, букову пульпу, конопляну пульпу, бавовняну пульпу та їх суміші.

35 4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що целюлозні волокна надані у вигляді суспензії, яка переважно має вміст твердої речовини, що становить від 0,2 до 35 % мас.; більш переважно 0,25-10 % мас., навіть більш переважно 0,5-5 % мас., особливо 1-4 % мас., найпереважніше 1,3-3 % мас., наприклад 1,5 % мас.

40 5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що наповнювач та/або пігмент вибирають з групи, яка включає: осажденний карбонат кальцію; природний розмелений карбонат кальцію; доломіт; тальк; бентоніт; глину; магнезит; сатиніт; сепіоліт; гантит; діатоміт; силікати та їх суміші.

6. Спосіб за п. 5, який **відрізняється** тим, що наповнювач та/або пігмент вибирають з групи осажденного карбонату кальцію, що переважно має ватеритну, кальцитну або арагонітну кристалічну структуру; природного розмеленого карбонату кальцію, переважно вибраного з мармуру, вапняку та/або крейди, та їх сумішей.

45 7. Спосіб за будь-яким з пп. 5 або 6, який **відрізняється** тим, що осажденний карбонат кальцію являє собою надтонкий дискретний призматичний, скаленоедричний або ромбоедричний осажденний карбонат кальцію.

8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що частинки наповнювача та/або пігменту мають медіанний розмір частинок від 0,01 до 15 мкм, переважно 0,1-10 мкм, більш переважно 0,3-5 мкм та найпереважніше 0,5-4 мкм.

50 9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що наповнювач та/або пігмент поєднують з диспергуючими агентами, вибраними з групи, що включає гомополімери або співполімери полікарбонових кислот та/або їхні солі або похідні, як-от складні ефіри, на основі, наприклад, акрилової кислоти, метакрилової кислоти, малеїнової кислоти, фумарової кислоти, ітаконової кислоти, наприклад акриламід або акрилові складні ефіри, як-от метилметакрилат, або їх суміші; лужні поліфосфати, фосфонові, лимонні та винні кислоти та їхні солі або складні ефіри; або їх суміші.

10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що поєднання волокон та принаймні одного наповнювача та/або пігменту здійснюють шляхом додавання наповнювача

та/або пігменту до волокон або волокон до наповнювача та/або пігменту за одну або кілька стадій.

11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що наповнювач та/або пігмент, та/або волокна додають цілком або частинами перед або під час стадії фібриляції (d), переважно перед стадією фібриляції (d).

12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що вагове співвідношення волокон до наповнювача та/або пігменту за сухою вагою становить від 1:33 до 10:1, переважно 1:10-7:1, більш переважно 1:5-5:1, типово 1:3-3:1, навіть більш переважно 1:2-2:1 та найпереважніше 1:1,5-1,5:1, наприклад 1:1.

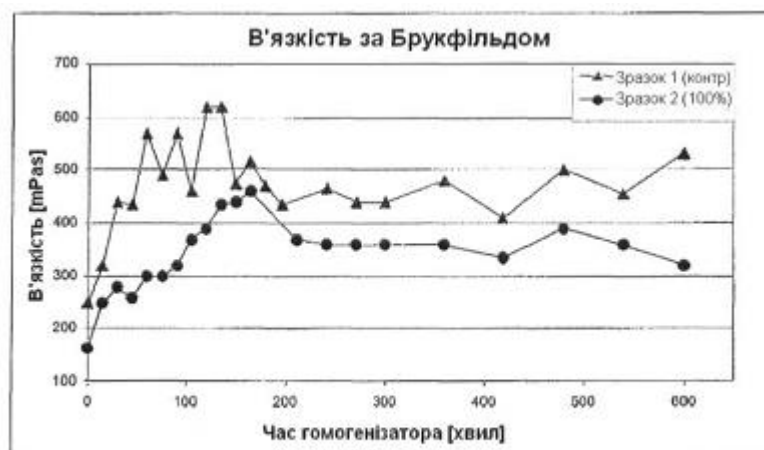
13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що фібриляцію здійснюють за допомогою гомогенізатора або млина надтонкого розмелювання.

14. Спосіб збільшення ефективності одержання нанофібрилярних целюлозних гелів, який **відрізняється** тим, що нанофібрилярні гелі одержують способом за будь-яким з пунктів 1-13.

15. Нанофібрилярний целюлозний гель, одержаний відповідно до способу за будь-яким з пп. 1-13 або 14.

16. Нанофібрилярний целюлозний гель за п. 15, який **відрізняється** тим, що ефективність нанофібрилярного целюлозного гелю відносно до повного енергоспоживання для отримання певної в'язкості за Брукфільдом вища за ефективність відповідного нанофібрилярного целюлозного гелю, фібрильованого за відсутності наповнювачів та/або пігментів, або відповідного гелю, що не містить наповнювач та/або пігмент.

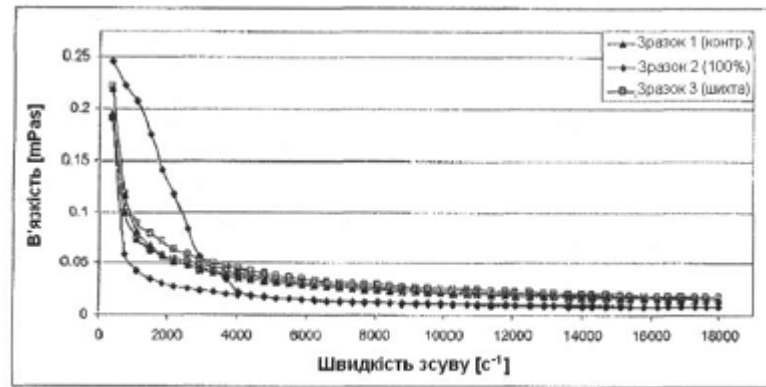
17. Застосування нанофібрилярного гелю за будь-яким з пп. 15 або 16 в таких цілях, як в композиційних матеріалах, пластмасі, фарбах, гумі, бетоні, кераміці, адгезивах, продуктах харчування, або при загоєнні ран.



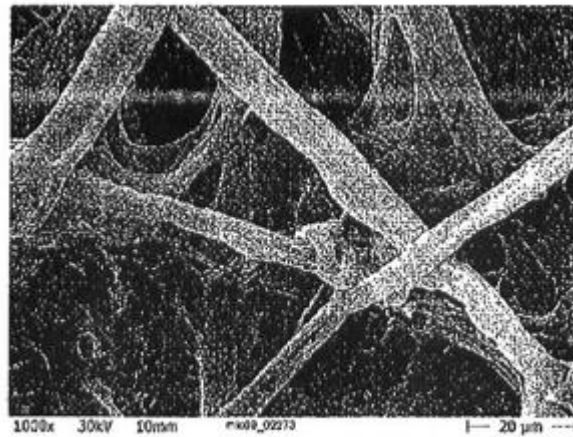
Фіг. 1



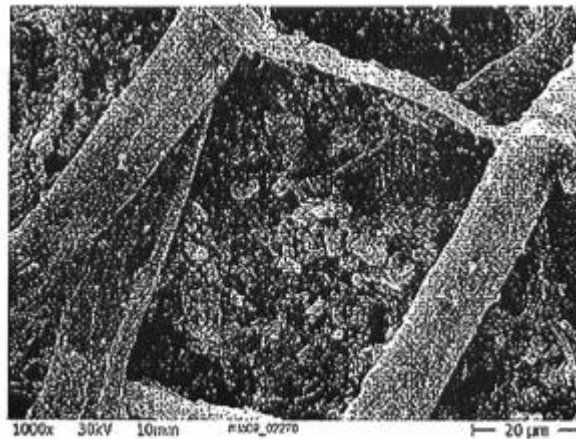
Фіг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4a



Фиг. 4b

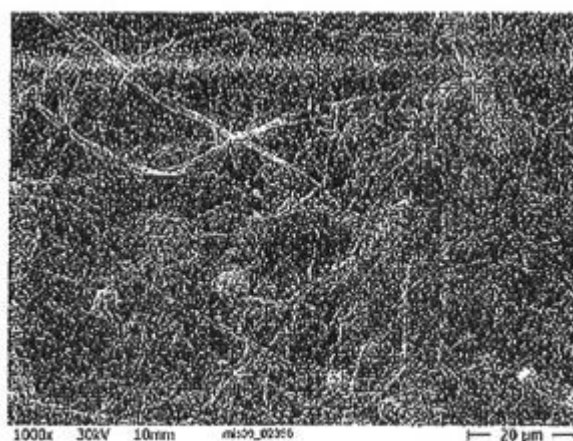


Fig. 5a

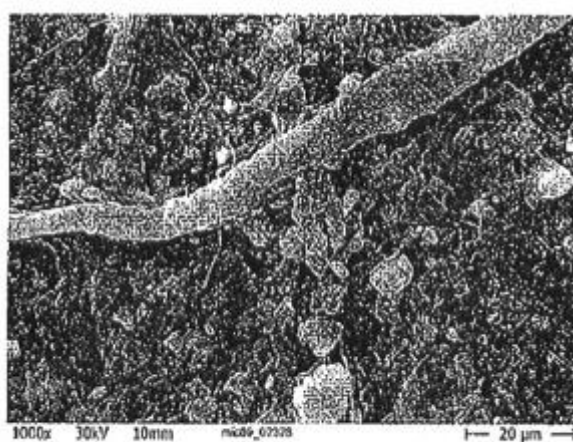


Fig. 5b

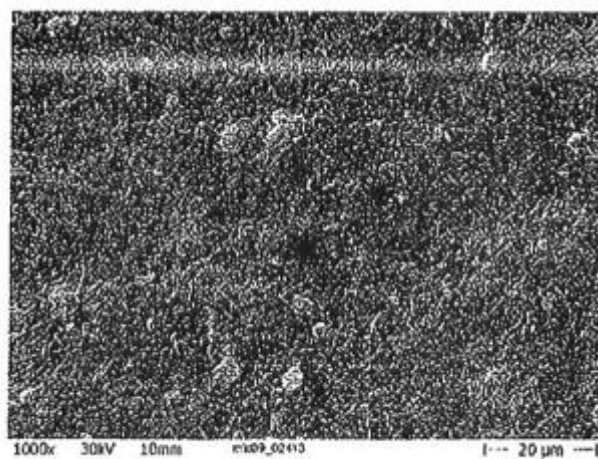


Fig. 6a

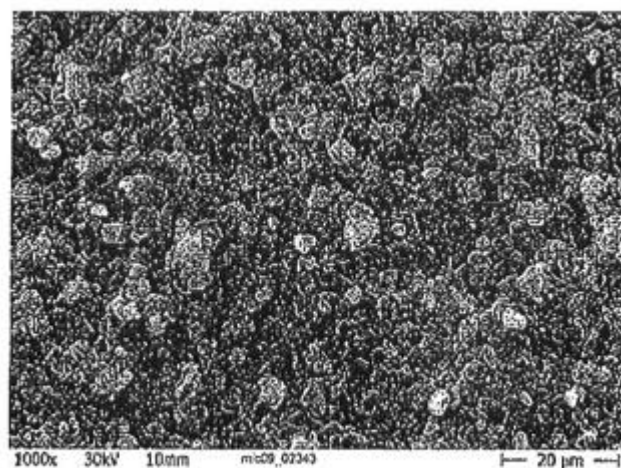


Fig. 6b

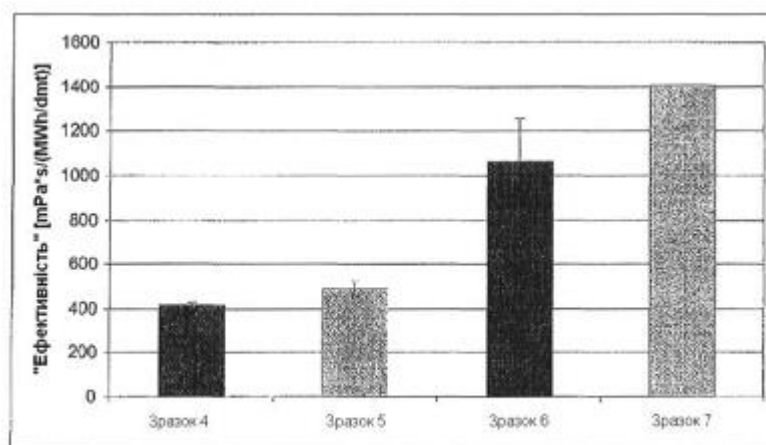


Fig. 7

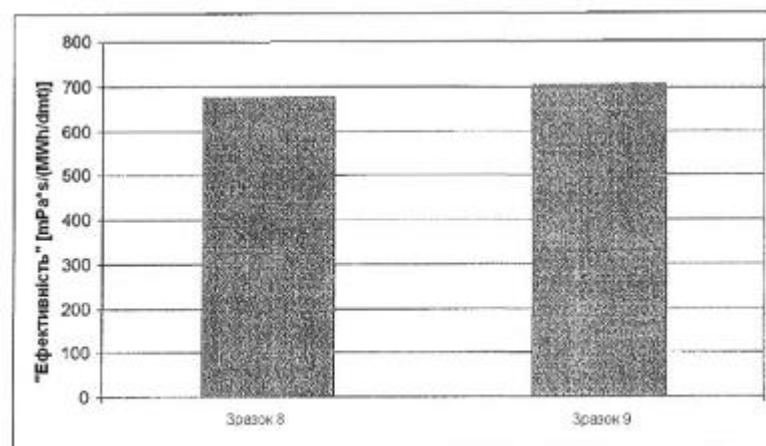


Fig. 8

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601