

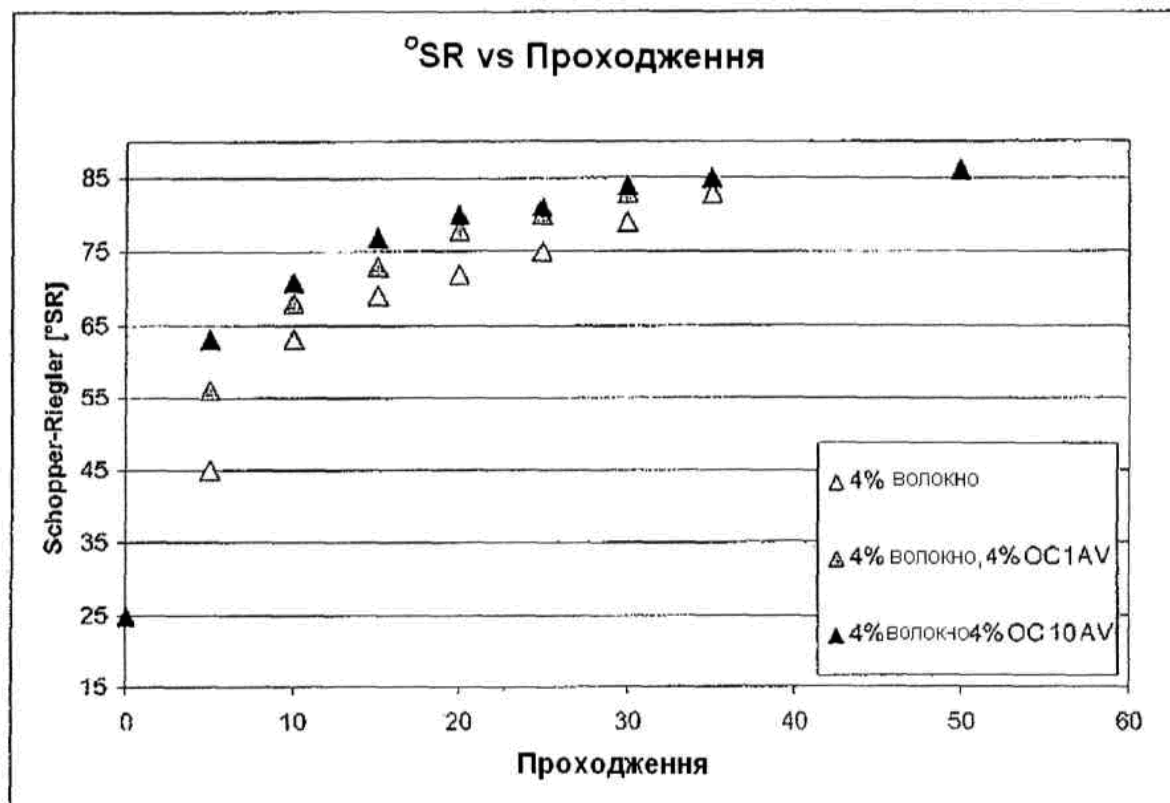
**УКРАЇНА****(19) UA (11) 108985 (13) C2**
(51) МПК (2015.01)**D21B 1/00****D21B 1/16 (2006.01)****D21C 9/00****D21D 1/00****D21H 11/00****D21H 11/18 (2006.01)****ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ****(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД**

(21) Номер заявки: а 2011 12683	(72) Винахідник(и): Гейн Патрік А.К. (СН), Шолькопф Йоахім (СН), Гантенбайн Даніель (СН), Шенкер Міхель (СН), Поль Міхаель (АТ), Кюблер Беат (СН)
(22) Дата подання заявки: 30.03.2010	(73) Власник(и): ОМІА ІНТЕРНЕТШНЛ АГ, Baslerstrasse 42, CH-4665 Oftringen, Switzerland (СН)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.07.2015	(74) Представник: Міхашина Людмила Михайлівна, реєстр. №14
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 09156683.6, 61/212,108	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: CA 2437616 A1, 04.02.2005 UA 74639 C2, 15.01.2004 US 4481077 A, 06.11.1984 US 6183596 B1, 06.02.2001 EP 0852588 A1, 15.07.1998 EP 1538257 A1, 08.06.2005 EP 0726356 A1, 14.08.1996 US 2001045264 A1, 29.11.2001 US 4374702 A, 22.02.1983 US 2008060774 A1, 13.03.2008
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 30.03.2009, 06.04.2009	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: EP, US	
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.02.2012, Бюл.№ 3	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.07.2015, Бюл.№ 13	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/EP2010/054231, 30.03.2010	

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАНОФІБРИЛЯРНИХ ЦЕЛЮЛОЗНИХ СУСПЕНЗІЙ**(57) Реферат:**

Даний винахід стосується способу одержання нанофібрилярних целюлозних суспензій 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, а також до нанофібрилярних целюлозних суспензій, одержаних відповідно до цього способу, та їх застосувань.

UA 108985 C2



ФІГ. 1

Даний винахід відноситься до способу одержання нанофібрилярних целюлозних суспензій та до нанофібрилярної целюлози, одержаної 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, лляного полотна 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 високо-поглинальних губок.

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

Целюлозну пульпу як сирий матеріал виробляють з деревини або стебел рослин, як-от конопля, льон 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 призводить 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 стоншими 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. Руйнування до первинних фібрил можуть називати "нанофібриляцією", де може бути плавний перехід між двома режимами.

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 волоконні 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 частинок шаровими млинами. Проте немає жодної згадки щодо фібриляції наявних волокон, не кажучи вже про фібриляцію до нанофібрил.

Якщо бажане подальше руйнування волокон до нанофібрил, 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

5 мікрофібрильовану целюлозу без значної хімічної зміни целюлозного вихідного матеріалу.
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

10 надмікрофібрилювання одержаної мікрофібрильованої целюлози гомогенізатором під високим тиском для отримання надмікрофібрильованої целюлози.

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).

15 Існує низка проблем щодо фібриляції целюлозних волокон, що їх слід подолати.

Наприклад, при механічному виготовленні нанофібрилярної целюлози часто стикаються з проблемою збільшеної в'язкості під час процесу фібриляції. Це може зупинити процес цілком або збільшити потребу в специфічній енергії.

Ефективність процесу руйнування часто доволі низька, та наявна значна кількість волокон, які тільки розрізані, але не фібрильовані на фібрили.

Отже, є постійна потреба в забезпеченні ефективніших процесів для виробництва нанофібрилярних целюлозних суспензій, та однією з цілей даного винаходу є забезпечити новий та ефективний спосіб виробництва нанофібрилярних целюлозних суспензій.

20 Було виявлено, що додання та сумісна обробка певних наповнювачів та/або пігментів з целюлозним волокном, що містить пульпу, можуть мати позитивний ефект на спосіб фібрилювання в багатьох аспектах, як детальніше описано нижче.

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

- (a) забезпечення целюлозних волокон;
- (b) забезпечення принаймні одного наповнювача та/або пігменту;
- 30 (c) поєднання целюлозних волокон та принаймні одного наповнювача та/або пігменту;
- (d) фібрилювання целюлозних волокон за наявності принаймні одного наповнювача та/або пігменту.

Нанофібрилярна целюлоза в контексті даного винаходу означає волокна, які принаймні частково зруйновані до початкових фібрил.

35 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 діаметру волокон та фібрил, відповідно.

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 цьому відношенні, перевага може бути надана застосуванню крафт-целюлози, особливо вибіленої довговолоконної крафт-целюлози. В одному прикладі здійснення, все або частина цього целюлозного волокна може виходити зі стадії рециркулювання матеріалу, що містить целюлозні волокна. Відтак, пульпа може бути також рециркульованою пульпою.

45 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 10мм 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. %, особливо 1-5 мас. %, та більш

55 переважно 2-4.5 мас. %, наприклад 1.3 мас. % або 3.5 мас. %.
Зазначений принаймні один наповнювач та/або пігмент вибирають з групи, що включає осажденний карбонат кальцію (PCC); природний розмелений карбонат кальцію (GCC); доломіт; тальк; бентоніт; глину; магнезит; сатиніт; сепіоліт; гантиг; діатоміт; силікати; та їх суміші. Осажденний 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 осажденного карбонату кальцію.

5 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 прокачану 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 більш
10 переважно 1.1-2 мкм.

Особливо переважно, щоб частинки наповнювача та/або пігменту мали медіанний розмір частинки від 0.03 до 15 мкм, переважно 0.1-10 мкм, більш переважно 0.2-5 мкм та найбільш переважно 0.2-4 мкм, наприклад 1.5-3.2 мкм.

15 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 $d_{50} \leq 500$, використовували Malvern Zetasizer Nano ZS від компанії Malvern, Британія. Вимірювання здійснювали у водному розчині 0.1 мас. %
20 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. 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
25 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.
30 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.

В одному прикладі здійснення перед фібрилюванням рН композиції целюлозних волокон та принаймні одного наповнювача та/або пігменту коригується до рН 10-12, наприклад 11.
35

Коригування до лужного рН може здійснюватися шляхом додання переважно вапняного молока ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) або будь-якої іншої основи. Після сумісної обробки, рН в суспензії може тоді потребувати нового коригування до близько 7.5-9.5, наприклад 8.5.

40 Загальним чином, рН суспензії, що включає композицію волокон та пігменту та/бо наповнювача, не повинно бути меншим за 6.

Також може бути необхідним стабілізувати рН, наприклад, після додавання РСС до волоконної суспензії, що може привести до збільшення рН, та зниження $^{\circ}\text{SR}$. У цьому випадку рН може бути пере-встановлене за допомогою зазвичай застосованих кислот або буферів для запобігання зниженню ступеня Schopper Riegler через вплив збільшеного рН.

45 Крім того, в одному прикладі здійснення, композицію зберігають протягом 2-12 годин, переважно 3-10 годин, більш переважно 4-8 годин, наприклад 6 годин, перед її фібрилюванням, та це ідеальним чином приводить у результаті до набухання волокон, що полегшує фібриляцію й, відтак, приводить до швидшого збільшення ступеню свободи ($^{\circ}\text{SR}$) та нижчого поглинання специфічної очищувальної енергії для того самого ступеню свободи $^{\circ}\text{SR}$.

50 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.

Бажано, щоб вагове співвідношення волокон до наповнювачів та/або пігментів на базі сухої ваги становило від 1:10 до 10:1, більш переважно 1:6-6:1, типово 1:4-4:1, особливо 1:3-3:1, та найпреважніше 1:2-2:1, наприклад 1:1.
55

Наприклад, у одному особливо переважному прикладі здійснення 70 мас. % вибіленої довговолоконної крафт-целюлози фібрилюють за наявності 30 мас. % надтонкого дискретного призматичного (або ромбоедричного) РСС, відносно загальної сухої ваги та РСС, відповідно.

60 Однією із ознак целюлозної фібриляції відповідно до даного винаходу є збільшення ступеню Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$).

Ступінь Schopper Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) означає міру рівня, при якому суспензія розрідженої пульпи може бути зневоднена та уточнена відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизована в ISO 5267/1.

Значення встановлюють шляхом рівномірного диспергування пульпи у воді та введення її до дренажної камери, де вміщений ущільнювальний конус. Ущільнювальний конус пневматично піднятий з дренажної камери та, залежно від стану волокнистої суспензії, вода пливе більш або менш швидко з дренажної камери через боковий вихідний отвір до вимірювального циліндра. Воду вимірюють у циліндрі, де 10 л води відповідають 1°SR , та, що вищим є значення Schopper-Riegler, то тоншими є волокна.

Для вимірювання ступеню Schopper Riegler можуть використовувати будь-які придатні пристрої, як-от, наприклад, "Automatic Freeness Tester", що постачається фірмою Rycobel, Бельгія.

Переважаючим чином, композицію фібрилюють доти, доки ступінь Schopper Riegler підвищується на $\geq 4^{\circ}\text{SR}$, зокрема $\geq 6^{\circ}\text{SR}$, більш переважно $\geq 8^{\circ}\text{SR}$, найпереважніше $\geq 10^{\circ}\text{SR}$, особливо $\geq 15^{\circ}\text{SR}$.

У переважному прикладі здійснення композицію волокон та наповнювача та/або пігменту фібрилюють доти, доки досягають остаточного ступеня Schopper-Riegler отриманої суспензії, який становить $\geq 30^{\circ}\text{SR}$, особливо $\geq 45^{\circ}\text{SR}$, більш переважно $\geq 50^{\circ}\text{SR}$, зокрема $\geq 60^{\circ}\text{SR}$, наприклад $\geq 70^{\circ}\text{SR}$, особливо $\geq 80^{\circ}\text{SR}$.

Проте в окремому прикладі здійснення переважно, щоб остаточний ступінь Schopper-Riegler становив $\leq 95^{\circ}\text{SR}$.

Початковий ступінь Schopper-Riegler може становити від 5 до близько 90°SR , переважно $\leq 10^{\circ}\text{SR}$, переважно $\leq 25^{\circ}\text{SR}$, більш переважно $\leq 40^{\circ}\text{SR}$, наприклад ≤ 60 або $\leq 75^{\circ}\text{SR}$. Він також може бути більшим за 80°SR , якщо $\Delta^{\circ}\text{SR}$, отримуваний у результаті стадії фібрилювання, становить $\geq 4^{\circ}\text{SR}$.

Що ж до ступеня Schopper Riegler, також було виявлено, що спосіб за даним винаходом є набагато ефективнішим за фібрилювання волоконних суспензій за відсутності пігментів та/або наповнювачів.

Це може бути спостережено за підвищенням $^{\circ}\text{SR}$ на проходження. Для оптимізації фібриляції, волоконну суспензію зазвичай обробляють шляхом піддавання її кільком проходженням через фібриляційний пристрій.

В цьому відношенні, можна спостерігати, що відповідно до способу даного винаходу, $^{\circ}\text{SR}$ на проходження відмітним чином вищий, ніж виключно з волоконними суспензіями.

Цей ефект може негайно спостерігатися та виникати до певної кількості проходжень, коли більше не досягають подальшого підвищення $^{\circ}\text{SR}$.

Відтак, у окремому прикладі здійснення, зміна у ступені Schopper Riegler на проходження вища для способу за даним винаходом, ніж для волоконних суспензій, фібрильованих за відсутності пігменту та/або наповнювача, доти, доки жодного подальшого підвищення не спостерігається в обох випадках.

Також, можна спостерігати, що просте додавання пігменту та/або наповнювача до вже фібрильованої системи як таке не приводить до такого великого підвищення ступенів Schopper Riegler, яке спостерігається при фібрилюванні за наявності пігменту та/або наповнювача.

Фібрилювання здійснюють засобами будь-якого придатного пристрою, як згадано вище.

Переважно пристрій вибирають з групи, що включає фрикційні млини надтонкого розмелювання, як-от Super Mass Colloider, рафінери та гомогенізатори. В разі фібрилювання в гомогенізаторі, а також у фрикційному млині надтонкого розмелювання, температура суспензії в гомогенізаторі переважним чином складає вище за 60°C , більш переважно вище 80°C та ще більш переважно вище 90°C .

Згідно з іншим аспектом даного винаходу представлено нанофібрилярну целюлозну суспензію, одержану способом за винаходом.

Крім того, ще одним аспектом за винаходом є вигідне застосування нанофібрилярної целюлозної суспензії, одержаної відповідно до способів за винаходом, при виробництві паперу та/або кінцевій стадії обробки паперу.

Нанофібрилярні целюлозні суспензії за даним винаходом можуть поліпшувати міцність паперу та уможливлувати збільшення навантаження наповнювача в безкоштовних газетах, що не мають покриття.

Проте, завдяки їхнім властивостям механічної міцності, нанофібрилярну целюлозу також вигідним чином використовують 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 ілюстрації даного винаходу, але що жодним чином не мають його обмежувати.

Опис фігур:

5 Фіг. 1 показує °SR /проходження для суспензій пульпи, фібрильованих з та без різноманітних природних розмелених карбонатів кальцію.

Фіг. 2 показує °SR /проходження для суспензій пульпи, фібрильованих з різноманітними наповнювачами/пігментами.

Фіг. 3 показує °SR /робочий час для суспензій пульпи, розмелених у шаровому млині з та без природного розмеленого карбонату кальцію.

10 Фіг. 4 показує °SR / робочий час для суспензій пульпи, розмелених з та без природного розмеленого карбонату кальцію, доданого перед або після фібриляції.

Приклади

1. Збільшення °SR / проходження із застосуванням GCC

15 Для дослідження розвитку °SR/проходження, евкаліптову пульпу з °SR 25 обробляли спочатку у фрикційному млині надтонкого розмелювання при 4 мас. % вмісті твердої речовини з та без додавання GCC. Подібний експеримент здійснювали на гомогенізаторі з евкаліптовою пульпою при 1.5 мас. % вмісту твердої речовини з та без GCC.

Матеріал

20 GCC: Отуаскарб 1-AV (вміст твердої речовини 100 мас. % на основі ваги наявних волокон), що постачається компанією Отуа AG. Медіанний розмір частинок за вагою $d_{50}=1.7$ мкм, виміряний за допомогою Sedigraph 5100.

Отуаскарб 10-AV (вміст твердої речовини 100 мас. % на основі ваги наявних волокон), що постачається компанією Отуа AG. Медіанний розмір частинок за вагою d_{50} становить 10.0 мкм, виміряний за допомогою Sedigraph 5100.

25 Пульпа: Евкаліптова пульпа з 25°SR та еквівалентна водна суспензія з pH 7.6.

Приклад 1 - Фрикційний млин надтонкого розмелювання

30 Для порівняльного прикладу застосовували евкаліптову пульпу у формі сухих пластин при 500 г на пластину (700 × 1 000 × 1.5 мм). 170 г пульпи розрізали на шматки розміром 40 × 40 мм. Додавали 3 830 г водопровідної води. Суспензію перемішували в 10 дм³ ковші при 2000 обертаннях на хвилину із застосуванням розчинювального диска діаметром 70 мм. Суспензію перемішували протягом принаймні 15 хвилин при 2000 обертаннях на хвилину.

35 Після того суспензію фібрилювали фрикційним млином надтонкого розмелювання (Supermasscolloider від Masuko Sangyo Co. Ltd, Японія (Модель МКСА 6-2)). Шліфувальні камені являли собою карбід кремнію з піском класу 46 (розмір піску 297-420 мкм). Проміжок між шліфувальними каменями вибирали як динамічний 0-пункт, як описано в керівництві, доданому постачальником. Швидкість обертового жорна коригували до 1200 обертань на хвилину. Суспензію рециркулювали кілька разів та відбирали зразки. Ступінь Schopper-Riegler (°SR) вимірювали відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1.

40 Для винахідницького прикладу застосовували евкаліптову пульпу в формі сухих пластин при 500 г на пластину (700 × 1 000 × 1.5 мм). 170 г пульпу тоді розрізали на шматки 40 × 40 мм. Додавали 160 г Отуаскарб 1-AV. Додавали 3 830 г водопровідної води. Суспензію перемішували в ковші розміром 10 дм³ при 2000 обертаннях на хвилину, застосовуючи розчинювальний диск діаметром 70 мм. Суспензію перемішували протягом принаймні 15 хвилин при 2000 обертаннях на хвилину. Суспензія мала pH близько 7.5.

45 Після цього суспензію фібрилювали фрикційним млином надтонкого розмелювання (Supermasscolloider від Masuko Sangyo Co. Ltd, Японія (Модель МКСА 6-2)). Шліфувальні камені являли собою карбід кремнію з піском класу 46 (розмір піску 297-420 мкм). Проміжок між шліфувальними каменями вибирали як динамічний 0-пункт, як описано в керівництві, доданому постачальником. Швидкість обертового жорна коригували до 1200 обертань на хвилину. Суспензію рециркулювали кілька разів та відбирали зразки. Ступінь Schopper-Riegler (°SR) вимірювали відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1. Додатковий наповнювач не було враховано для необхідної щільності 2 г/л пульпи для вимірювання.

50 Для винахідницького прикладу застосовували евкаліптову пульпу в формі сухих пластин при 500 г на пластину (700 × 1 000 × 1.5 мм). 170 г пульпу тоді розрізали на шматки 40 × 40 мм. Додавали 160 г Отуаскарб 10-AV. Додавали 3 830 г водопровідної води. Суспензію перемішували в ковші розміром 10 дм³ при 2000 обертаннях на хвилину, застосовуючи розчинювальний диск діаметром 70 мм. Суспензію перемішували протягом принаймні 15 хвилин при 2000 обертаннях на хвилину. Суспензія мала pH близько 7.2.

Після цього суспензію фібрилювали фрикційним млином надтонкого розмелювання (Supermasscolloider від Masuko Sangyo Co. Ltd, Японія (Модель МКСА 6-2)). Шліфувальні камені являли собою карбід кремнію з піском класу 46 (розмір піску 297-420 мкм). Проміжок між шліфувальними каменями вибирали як динамічний 0-пункт, як описано в керівництві, доданому постачальником. Швидкість обертового жорна коригували до 1200 обертань на хвилину. Суспензію рециркулювали кілька разів та відбирали зразки. Ступінь Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) вимірювали відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1. Додатковий наповнювач не було враховано для необхідної щільності 2 г/л пульпи для вимірювання.

Результати

На Фіг. 1 показано розвиток $^{\circ}\text{SR}$ як функції проходжень через Supermasscolloider. Стає очевидним, що додавання GCC збільшує ефективність пристрою на проходження.

Приклад 2 - Гомогенізатор

Для порівняльного прикладу застосовували евкаліптову пульпу в формі сухих пластин при 500 г на пластину ($700 \times 1\,000 \times 1.5$ мм). 47 г пульпу тоді розрізали на шматки 40×40 мм. Додавали 2953 г водопровідної води. Суспензію перемішували в ковші розміром 5 дм^3 при 2000 обертаннях на хвилину, застосовуючи розчинювальний диск діаметром 70 мм. Суспензію перемішували протягом принаймні 15 хвилин при 2000 обертаннях на хвилину.

Суспензію подавали до Гомогенізатора (GEA Niro Soavi NS2006L), але не пропускали через машину.

Для винахідницького прикладу застосовували евкаліптову пульпу в формі сухих пластин при 500 г на пластину ($700 \times 1\,000 \times 1.5$ мм). 47 г пульпу тоді розрізали на шматки 40×40 мм. Додавали 45 г Отуасарб 1-AV. Додавали 2953 г водопровідної води. Суспензію перемішували в ковші розміром 5 дм^3 при 2000 обертаннях на хвилину, застосовуючи розчинювальний диск діаметром 70 мм. Суспензію перемішували протягом принаймні 15 хвилин при 2000 обертаннях на хвилину.

Цю суспензію подавали до Гомогенізатора (GEA Niro Soavi NS2006L). Потік через гомогенізатор становив між 100 та 200 г хвил¹ та тиск коригували до між 200 та 400 бар. Суспензію рециркулювали кілька разів та відбирали зразки. Ступінь Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) вимірювали відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1. Додатковий наповнювач не враховували для необхідної щільності 2 г/л для вимірювання.

Результати

Порівняльний зразок, що не містив GCC, не міг подаватися через гомогенізатор. Тільки GCC, що містив зразок, показав добру здатність піддаватися обробці. Значення Schopper-Riegler подані в Таблиці 1 після 5 та 10 проходжень через гомогенізатор.

Таблиця 1

Проходження	$^{\circ}\text{SR}$
0	25
5	74
10	91

2. Збільшення $^{\circ}\text{SR}$ із застосуванням РСС у рафінері

Приклад 3 - Надтонкий РСС

Матеріал

рСС: Надтонкий призматичний РСС. Медіанний розмір частинок за вагою $d_{50}=1.14$ мкм, виміряний за допомогою Sedigraph 5100 (100 мас. % частинок мають діаметр < 2 мкм; 27 мас. % частинок мають діаметр < 1 мкм).

Цей РСС було постачено в формі водної суспензії, що має вміст твердої речовини 7.9 мас. %.

Пульпа: Довговолоконна вибілена крафт-целюлоза з 16°SR та еквівалентна водна суспензія з рН між 6 та 8.

Водну суспензію утворювали з вищезгаданого карбонату та пульпи таким чином, щоб ця суспензія мала вміст твердої речовини приблизно 4 мас. % та вагове співвідношення карбонат: пульпа, що становить 29: 71.

Приблизно 12.5 дм^3 цієї суспензії циркулювали протягом періоду 9 хвилин через Escher Wyss R 1 L Labor-Refiner під 5.4 кВ.

Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) одержаної суспензії 92°SR виміряли відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1.

Приклад 4 - сирий РСС

а) Суспензія відповідно до винаходу

Матеріал

РСС: Скаленоедричний РСС. Медіанний розмір частинок за вагою $d_{50}=3.27$ мкм, виміряний за допомогою Sedigraph 5100 (11 мас. % частинок мають діаметр <2 мкм; 4 мас. % частинок мають діаметр <1 μm). Цей РСС постачали у формі водної суспензії, що має вміст твердої речовини 15.8 %.

Пульпа: Евкалиптова з 38°SR та еквівалентна водна суспензія з pH, що становить між 6 і 8.

Водну суспензію утворювали з вищезгаданого карбонату та пульпи так, щоб ця суспензія мала вміст твердої речовини приблизно 9.8 мас. % та вагове співвідношення карбонату: пульпи 75: 25. Ця суспензія показала 18°SR.

Приблизно 38 м³ цієї суспензії циркулювали протягом періоду 17.5 год. через Metso Refiner RF-0 під 92 кВ зі швидкістю 63 м³/год.

Schopper-Riegler (°SR) одержаної суспензії 73°SR виміряли відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1.

б) Порівняльна суспензія

Матеріал

РСС: Скаленоедричний РСС. Медіанний розмір частинок за вагою $d_{50}=3.27$ мкм, виміряний за допомогою Sedigraph 5100 (11 мас. % частинок мають діаметр <2 мкм; 4 мас. % частинок мають діаметр <1 μm). Цей РСС постачався у формі водної суспензії, що має вміст твердої речовини 15.8 %.

Пульпа: Евкалиптова з 38°SR та еквівалентна водна суспензія з pH між 6 та 8.

Водну суспензію утворювали з вищезгаданої пульпи так, щоб ця суспензія мала вміст твердої речовини приблизно 4.5 мас. %.

Приблизно 20 м³ цієї суспензії циркулювали протягом періоду 17.5 годин через Metso Refiner RF-0 під 92 кВ за швидкості 63 м³/год.

Значення Schopper-Riegler (°SR) одержаної суспензії 65°SR вимірювали відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1.

До цієї суспензії додавали вищезазначений скаленоедричний РСС у кількості так, щоб отримати вагове співвідношення карбонату: пульпи 75: 25. Значення Schopper-Riegler (°SR) для отриманої суспензії 25°SR виміряли відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1.

Це чітко показує, що наявність карбонату кальцію під час стадії фібриляції важлива для отримання високого ступеня Schopper Riegler, тобто ефективної фібриляції целюлозних волокон.

3. Збільшення°SR/проходження із застосуванням різних волокон або пігментів та/або різних пульп

Для дослідження розвитку°SR/проходження, евкалиптову або соснову пульпу обробляли у фрикційному млині надтонкого розмелювання з додаванням наповнювача або пігменту, як визначено нижче в цьому тексті.

Матеріал

GCC: Водна суспензія природного розмеленого карбонату кальцію, диспергованого полімерним акриловим кислотним диспергатором, уміст твердої речовини 50 мас. %. Медіанний розмір частинок за об'ємом d_{50} становить 246 нм, як виміряно за допомогою Malvern Zetasizer Nano ZS.

Тальк: Finntalc F40, постачуваний Mondo Minerals.

Пульпа: Евкалиптова у формі сухих пластин, з 17-20°SR, яскравість 88.77 % (ISO 2470-2) та еквівалентна водна суспензія з pH між 7-8.

Соснова пульпа у формі сухих пластин, з 17-20°SR, яскравість 88.19 % (ISO 2470-2) та еквівалентна водна суспензія з pH між 7 та 8.

Приклад 5 - Фрикційний млин надтонкого розмелювання

В наступних прикладах застосовували пульпу, зазначену в Таблиці нижче, у формі сухих пластин. 90 г пульпи розрізали на шматки 40 × 40 мм. Додавали наповнювач, зазначений у Таблиці нижче, в указаній кількості, разом з 2190 г водопровідної води. Кожну суспензію перемішували в ковші розміром 10 дм³, застосовуючи розчинювальний диск діаметром 70 мм. Кожну суспензію перемішували принаймні протягом 10 хвилин при 2000 обертах на хвилину.

Після цього суспензії фібрилювали фрикційним млином надтонкого розмелювання (Supermasscolloider від Masuko Sangyo Co. Ltd, Японія (Модель МКСА 6-2)). Шліфувальні камені являли собою карбід кремнію з піском класу 46 (розмір піску 297-420 мкм). До початку наступних тестів, проміжок між шліфувальними каменями був встановлений на динамічному 0-пункті, як

описано в керівництві, наданому постачальником. Для кожного з нижчезгаданих тестів проміжок між шліфувальними каменями надалі закривався з цього 0-пункту на 5 інкрементів, відповідно до коригування – 50 мкм, щойно перший матеріал проходив між каменями. Швидкість обертового жорна коригували до 2000 обертань на хвилину для перших 5 проходжень, та зменшували до 1500 обертань на хвилину для проходження 6 та до 1000 обертань на хвилину для проходження 7. Після кожного проходження, величину обертань на хвилину фрикційного млина збільшували до приблизно 2600 обертань на хвилину за період у 5 секунд для забезпечення того, щоб максимум матеріалів виходив з фрикційного млина перед початком наступного проходження негайно після цього. Ступінь Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) виміряли відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1. Додаткового наповнювача не передбачали для необхідної щільності пульпи 2 г/л для вимірювання. Відтак, щільність пульпи була постійною для Тестів а та b при 2 г/л.

Тест	a)	b)
Тип пульпи:	Евкаліпт	Сосна
Тип наповнювача/пігменту	GCC	Finntalc F40
Кількість наповнювача/пігменту (г сухий, [г суспензії])	90 г [180 г]	90 г
Вагове співвідношення наповнювач/пігмент: волокно	1: 1	1: 1

Результати

На Фіг. 2 показано розвиток $^{\circ}\text{SR}$ як функцію проходжень через Supermasscolloider. Стає очевидним, що додавання наповнювача має своїм результатом ефективний розвиток $^{\circ}\text{SR}$ у пристрої за проходження (порівняно з нижче поданими тестами g та f), також для інших типів пульпи, ніж евкаліпт, та інших типів наповнювача, ніж GCC та PCC.

4. Збільшення $^{\circ}\text{SR}$ /проходження порівняльного прикладу обробки пульпи в шаровому млині з та без GCC

Для дослідження розвитку $^{\circ}\text{SR}$ /проходження, евкаліптову пульпу обробляли в шаровому млині з та без додавання наповнювача або пігменту, як зазначено в цьому тексті нижче.

Матеріал

GCC: Омукарб 1-AV у формі порошку, постачуваний Омуа AG. Медіанний розмір частинок за вагою $d_{50}=1.7$ мкм, виміряний за допомогою Sedigraph 5100.

Пульпа: Евкаліптова пульпа в формі сухих пластин, з $17-20^{\circ}\text{SR}$, яскравість 88.77 % (ISO 2470-2) та еквівалентна водна суспензія з pH між 7 та 8.

Приклад 6 - Шаровий млин

У наступних прикладах застосовували пульпу, визначену в таблиці нижче, у формі сухих пластин. 88 г пульпи розрізали на шматки 40×40 мм. Додавали Омукарб 1-AV в кількості, зазначеній у Таблиці нижче, разом з 5000 г водопровідної води. Кожну суспензію перемішували в ковші з розміром 10 дм^3 при 2000 обертаннях на хвилину, застосовуючи розчинювальний диск діаметром 70 мм. Кожну суспензію перемішували протягом принаймні 10 хвилин при 2000 обертаннях на хвилину.

1600 г кожної суспензії вводили в 3 дм^3 порцелянову ємність, наповнену 3500 г шариками Verac з діаметром шариків 2 см. Ємність закривали та обертали при 43 обертаннях на хвилину протягом періоду 24 годин. Ступінь Schopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) виміряли відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1. Додаткового наповнювача не передбачалося для необхідної щільності пульпи 2 г/л для вимірювання. Відтак, щільність пульпи була постійною для тестів c та d на 2 г/л.

Тест	c)	d)
Тип пульпи	Евкаліпт	Евкаліпт
Тип наповнювача/ пігменту	-	Омукарб 1-AV
Кількість наповнювача/ пігменту (г сухий, [г суспензії])	0 г	28.2 г
Вагове співвідношення наповнювач/пігмент: волокно	-	1: 1

Результати

На Фіг. 3 показано розвиток $^{\circ}\text{SR}$ як функцію проходжень через шаровий млин. Очевидно, що додавання наповнювача не позитивно впливає на розвиток $^{\circ}\text{SR}$ з часом у пристрої.

5. Сприятлива дія наповнювача

Приклад 7 - Фрикційний плин надтонкого розмелювання

Тести e-g здійснювали за допомогою фрикційного млина надтонкого розмелювання (Supermasscolloider від Masuko Sangyo Co. Ltd, Японія (Модель MKCA 6-2) зі встановленими

каменями з карбіду кремнію, що мають пісок класу 46 (розмір піску 297-420 мкм). Проміжок між каменями було встановлено на "-50" мкм (динамічний 0-пункт, як показано в керівництві, наданому постачальником). Швидкість обертового жорна коригували до 2000 обертань на хвилину для проходжень 1-5, до 1500 обертань на хвилину для проходження 6 та до 1000 обертань на хвилину для проходження 7. Зразки для вимірювання ступеня Shopper-Riegler збирали перед розмелюванням, після проходжень 5, 6 та 7. Ступінь Shopper-Riegler ($^{\circ}\text{SR}$) вимірювали відповідно до Zellcheming Merkblatt V/7/61 та стандартизували в ISO 5267/1. Додаткового наповнювача не передбачали для потрібної щільності пульпи 2 г/л для вимірювання. Відтак, щільність пульпи була постійною для всіх тестів e-g на 2 г/л.

Матеріал:

Омуасарб 1 AV

Омуасарб 1-AV постачуваний Омуа AG; Мілкий порошок карбонату кальцію, виготовлений з високою чистотою, білий мармур; медіанний розмір частинок за вагою d_{50} становить 1.7 мкм, як виміряно за допомогою Sedigraph 5100.

Евкалиптова пульпа

Суша пластина, яскравість: 88.77 % (ISO 2470-2), еквівалентна суспензія пульпи з pH між 7 та 8 та $^{\circ}\text{SR}$ між 17 та 20.

Тест e):

90 г суха евкалиптова пульпа, 2910 г водопровідної води та 90 г Омуасарб 1 AV (1:1 пульпа-наповнювач, сухий/сухий) змішували, застосовуючи Pendraulik мішалку при 2000 обертаннях на хвилину зі встановленим розчинювальним диском ($d=70$ мм) протягом принаймні 10 хвилин. Цю суміш обробляли Supermasscolloider, як описано вище, у відповідній частині. Відбирали зразки та виміряли, як описано вище у відповідній частині.

Тест f) (порівняльний тест):

90 г сухої евкалиптової пульпи та 2910 г водопровідної води змішували, застосовуючи Pendraulik мішалку, при 2000 обертаннях на хвилину зі встановленим розчинювальним диском ($d=70$ мм) протягом принаймні 10 хвилин. Цю суміш обробляли Supermasscolloider, як описано у відповідній частині. Відбирали та вимірювали зразки, як описано вище у відповідній частині.

Тест g) (порівняльний тест):

Такий самий, як тест f), але після фібриляції додавали 90 г Омуасарб 1 AV.

Результати

На Фіг. 4 показано, що додавання наповнювача (тест g) до наноцелюлозної суспензії, отриманої за відсутності наповнювача (тест f) приводить до підвищених значень $^{\circ}\text{SR}$, але не до зміни у швидкості зростання (це означає відсутність ефективного збільшення).

Проте наноцелюлозна суспензія, отримана за наявності наповнювача (тест e), показує вище зростання $^{\circ}\text{SR}$, порівняно до порівняльних тестів (g та f).

6. Застосування нанофібрилярної целюлозної суспензії у виробництві паперу

60 г сухої сульфатованої пасти деревини та волокон, що складається з 80 % берези та 20 % сосни, зі значенням ступеня свободи 23°SR , розріджено в 10 дм^3 води. До цього розчину додають приблизно 1.5 г сухої нанофібрилярної целюлозної суспензії, отриманої відповідно до Прикладу 1, застосовуючи Омуасарб 1-AV, а також 62 мас. % суспензії попередньо диспергованого природного розмеленого карбонату кальцію (мармуру), що має мікрокристалічну, ромбоєдричну форму частинок та медіанний розмір частинок за вагою d_{50} 0.8 мкм (виміряний за допомогою Sedigraph 5100). Останній додають у такій кількості, щоб отримати повний уміст наповнювача 30 +/- 0.5 % на основі ваги остаточного паперу. Після перемішування протягом 15 хвилин та наступного додавання 0.06 % за сухою вагою відносно сухої ваги паперу, поліакриламідного утримуючого допоміжного агента, утворюється аркуш з граматурою 75 г/м^2 , із застосуванням ручного аркушевідливного апарату типу Rapid-Köthen.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання нанофібрилярних целюлозних суспензій, який **відрізняється** тим, що включає наступні стадії:
 - (a) одержують целюлозні волокна у формі суспензії;
 - (b) одержують принаймні один наповнювач та/або пігмент;
 - (c) поєднують целюлозні волокна та принаймні один наповнювач та/або пігмент;
 - (d) фібрилюють целюлозні волокна, аж до одержання первинних целюлозних фібрил, за наявності принаймні одного наповнювача та/або пігменту,
 причому наповнювач та/або пігмент вибирають з групи, яка включає: осаджений карбонат кальцію; природний розмелений карбонат кальцію; доломіт; тальк; бентоніт; глину; магнезит; сатиніт; сепіоліт; гантит; діатоміт; силікати; та їх суміші.
2. Спосіб за п. 1, 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.
3. Спосіб за будь-яким з пп. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що целюлозні волокна являють собою такі, що містяться в крафт-целюлозі, особливо у вибіленій довговолокнистій крафт-целюлозі.
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. %, особливо 1-5 мас. %, та найпереважніше 2-4,5 мас. %, наприклад 1,3 мас. % або 3,5 мас. %.
5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що наповнювач та/або пігмент вибирають з групи осадженого 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.
6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що осаджений карбонат кальцію являє собою надтонкий дискретний призматичний, скаленоедричний або ромбоедричний осаджений карбонат кальцію.
7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що частинки наповнювача та/або пігменту мають медіанний розмір частинок від 0,03 до 15 мкм, переважно 0,1-10 мкм, більш переважно 0,2-5 мкм та найпереважніше 0,2-4 мкм, наприклад 1,5 мкм або 3,2 мкм.
8. 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, акриламід або акрилової складні ефіри, або їх суміші; лужні поліфосфати, фосфонові, лимонні та винні кислоти та їхні солі або складні ефіри; або їх суміші.
9. 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.
10. 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).
11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що перед фібрилюванням рівень рН композиції целюлозних волокон та принаймні одного наповнювача та/або пігменту коригують до рН 10-12, наприклад 11.
12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що після фібрилювання рівень рН суспензії перевстановлюють до близько 7,5-9,5, наприклад 8,5.
13. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що перед фібрилюванням композицію зберігають протягом 2-12 годин, переважно 3-10 годин, більш переважно 4-8 годин, наприклад 6 годин.
14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що перед фібрилюванням додають целюлозні розчинники, як-от мідь(II)етилендіамін, залізо-натрій-тартрат або літій-хлор/диметилацетамін.
15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що вагове співвідношення волокон і наповнювача та/або пігменту за сухою вагою становить від 1:10 до

10:1, переважно 1:6-6:1, навіть більш переважно 1:4-4:1, особливо 1:3-3:1, та найпереважніше 1:2-2:1, наприклад 1:1.

16. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що 70 мас. % вибіленої довговолокнистої крафт-целюлози фібрилюють за наявності 30 мас. % надтонкого дискретного призматичного (або ромбоєдричного) РСС, відносно загальної сухої ваги пульпи та РСС, відповідно.

17. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що композицію фібрилюють доти, доки ступінь Schopper-Riegler не збільшиться до ≥ 4 °SR, переважно ≥ 6 °SR, більш переважно ≥ 8 °SR, найпереважніше ≥ 10 °SR, особливо ≥ 15 °SR.

18. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що композицію волокон та наповнювача та/або пігменту фібрилюють до досягнення остаточного ступеня Schopper-Riegler ≥ 30 °SR, переважно ≥ 45 °SR, більш переважно ≥ 50 °SR, зокрема ≥ 60 °SR, наприклад ≥ 70 °SR, особливо ≥ 80 °SR.

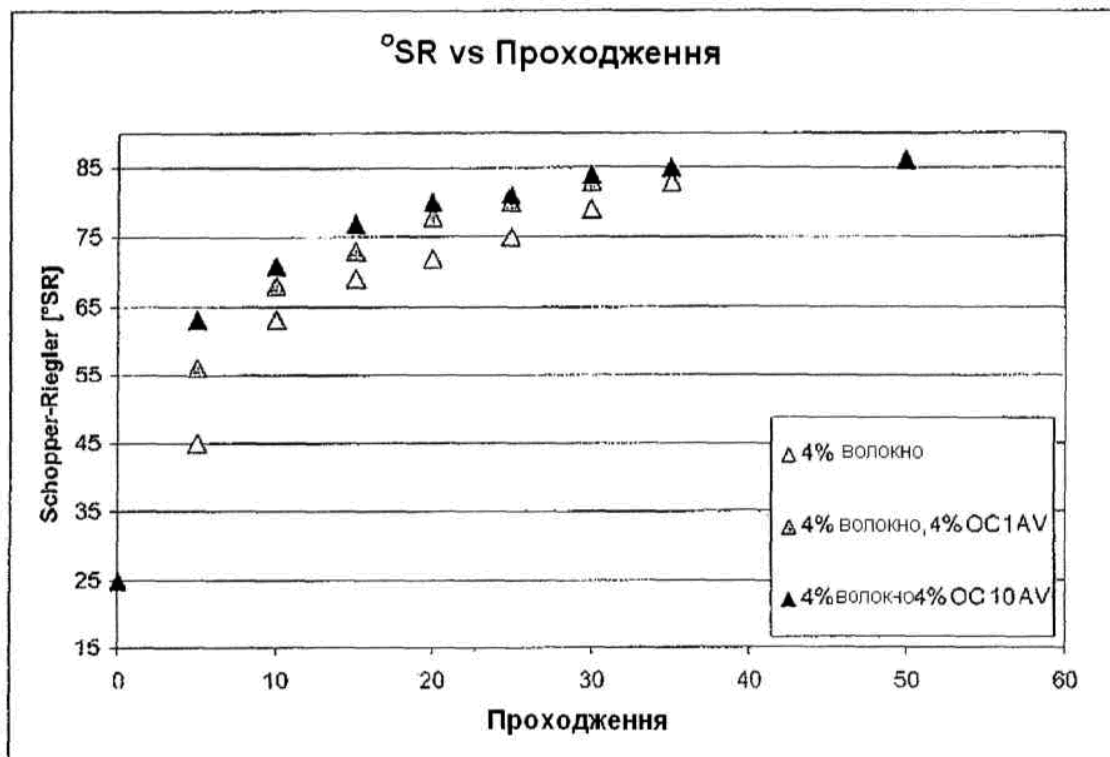
19. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що підвищення °SR/проходження у фібриляційному пристрої вище за наявності пігменту та/або наповнювача, ніж °SR/проходження, ніж якщо б целюлозні волокна фібрилювали за відсутності пігменту та/або наповнювача.

20. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що фібрилювання здійснюють за допомогою пристрою, вибраного з групи, що включає фрикційні млини надтонкого розмелювання, рафінери та гомогенізатори, де температура суспензії в гомогенізаторі, а також у фрикційному млині надтонкого розмелювання становить переважно вище за 60 °C, більш переважно вище за 80 °C, та навіть більш переважно вище за 90 °C.

21. Нанofібрилярна целюлозна суспензія, отримана за способом відповідно до будь-якого з пп. 1-20.

22. Застосування нанofібрилярної целюлозної суспензії відповідно до п. 21 при виготовленні паперу та/або кінцевій обробці паперу.

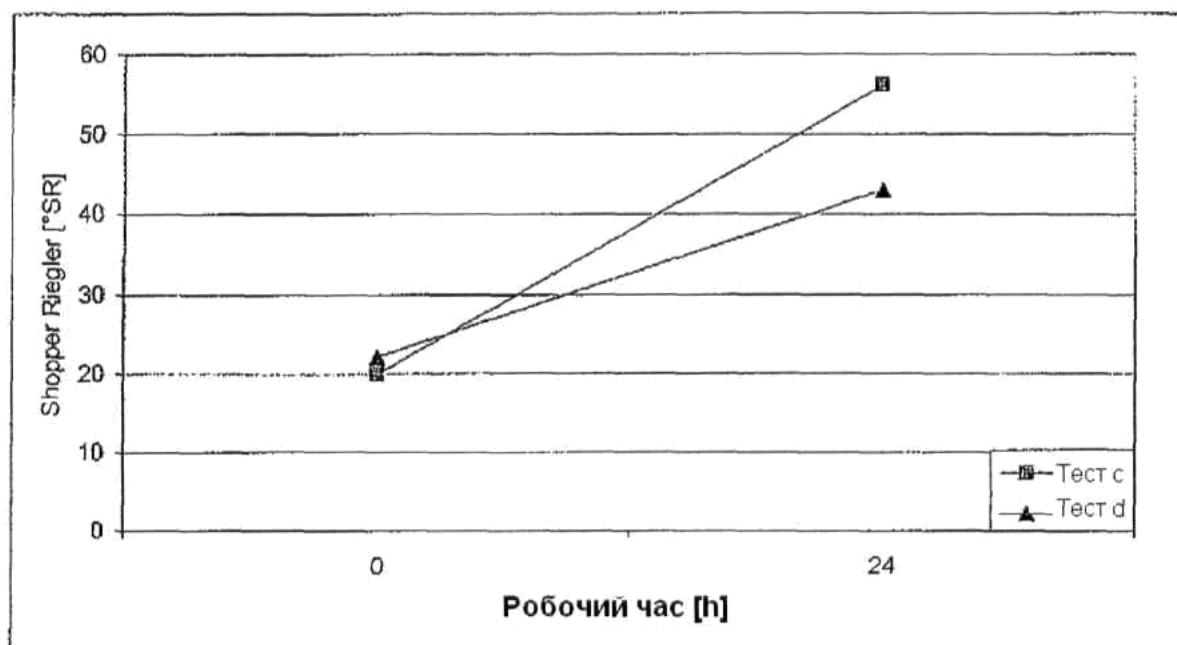
23. Застосування нанofібрилярної целюлозної суспензії за п. 21 у галузях, пов'язаних з виробництвом композиційних матеріалів, пластмас, фарб, гум, бетону, кераміки, адгезивів, продуктів харчування або засобів для загоєння ран.



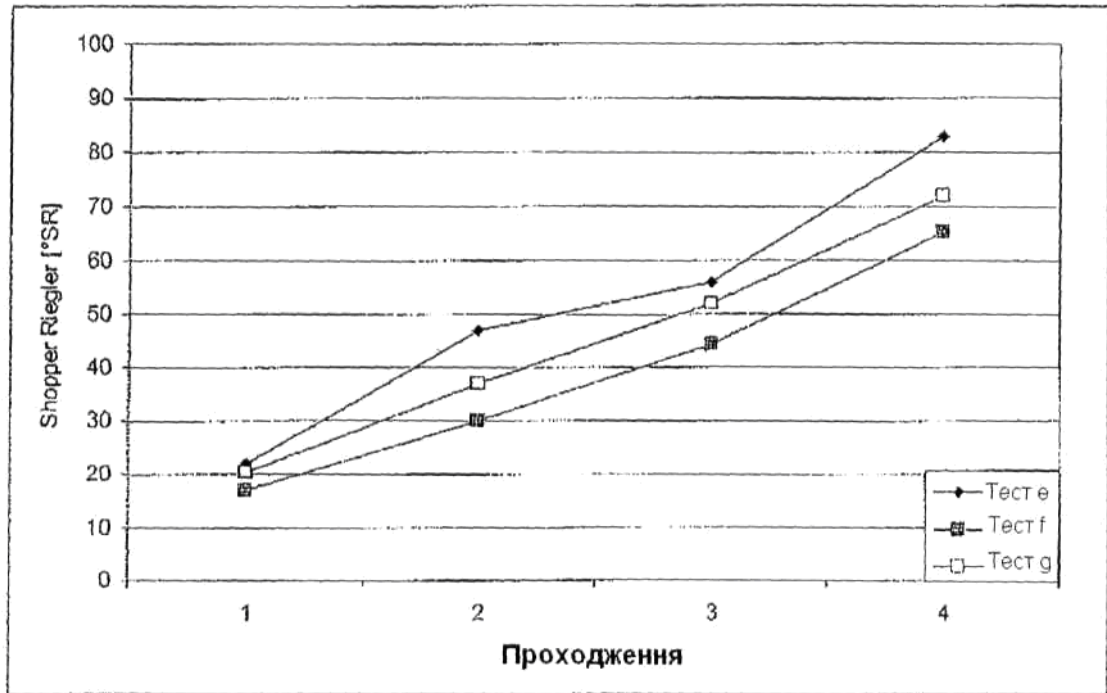
ФІГ. 1



ФІГ. 2



ФІГ. 3



ФІГ. 4

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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