



(51) МПК
D21C 9/00 (2006.01)
D21H 11/18 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012150422/05, 26.04.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 26.04.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 27.04.2010 EP 10161166.3;
 04.05.2010 US 61/343,775

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2014 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 10.12.2015 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: US 6183596 B1, 06.02.2001. WO
 03033815 A2, 24.04.2003. US 6214163 B1, 10.04.
 2001. SU 1052603 A1, 07.11.1983.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
 национальной фазе: 27.11.2012

(86) Заявка РСТ:
 EP 2011/056542 (26.04.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2011/134939 (03.11.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

ГЕЙН Патрик А. К. (СН),
 ШЕНКЕР Мишель (СН),
 СУБРАМАНИАН Рамджее (FI),
 ШЕЛКОПФ Йоахим (СН)

(73) Патентообладатель(и):

ОМИА ИНТЕРНЭШНЛ АГ (СН)

**(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
 НАНОФИБРИЛЛЯРНЫХ ГЕЛЕЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к целлюлозно-бумажной промышленности и касается способа получения структурированных материалов с использованием нанофибриллярных гелей целлюлозы. Способ получения структурированного материала заключается в обеспечении целлюлозных волокон и, по меньшей мере, одного наполнителя и/или пигмента, объединения целлюлозных волокон и, по меньшей мере, одного наполнителя и/или пигмента,

фибриллирования целлюлозных волокон в присутствии, по меньшей мере, одного наполнителя и/или пигмента до тех пор, пока не образуется гель, последующего обеспечения дополнительных нефибриллированных волокон и объединения геля с дополнительными нефибриллированными волокнами. Изобретение обеспечивает создание структурированных материалов, обладающих заданными свойствами. 3 н. и 17 з.п. ф-лы, 19 ил., 4 табл.

RU 2 570 472 C 2

RU 2 570 472 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
D21C 9/00 (2006.01)
D21H 11/18 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2012150422/05, 26.04.2011**

(24) Effective date for property rights:
26.04.2011

Priority:

(30) Convention priority:
27.04.2010 EP 10161166.3;
04.05.2010 US 61/343,775

(43) Application published: **10.06.2014** Bull. № 16

(45) Date of publication: **10.12.2015** Bull. № 34

(85) Commencement of national phase: **27.11.2012**

(86) PCT application:
EP 2011/056542 (26.04.2011)

(87) PCT publication:
WO 2011/134939 (03.11.2011)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**GEJN Patrik A. K. (CH),
ShENKER Mishel' (CH),
SUBRAMANIAN Ramdhee (FI),
ShELKOPF Joakhim (CH)**

(73) Proprietor(s):

OMIA INTERNEhShNL AG (CH)

(54) **METHOD OF PRODUCTION OF STRUCTURED MATERIALS WITH USE OF NANO-FIBRILLOUS CELLULOSE GELS**

(57) Abstract:

FIELD: textiles, paper.

SUBSTANCE: invention relates to the pulp and paper industry and a process of production of structured materials with use of nano-fibrillous cellulose gels. The method of production of the structured material consists in providing the cellulosic fibres and at least one filler and/or pigment, combination of cellulosic fibres, and at least one filler and/or pigment, fibrillation of

cellulosic fibres in the presence of at least one filler and/or pigment until the gel is formed, subsequent provision of additional non-fibrillous fibres and combination of gel with additional non-fibrillous fibres.

EFFECT: invention provides structured materials with predetermined properties.

20 cl, 19 dwg, 4 tbl

C 2 2 4 0 7 2 R U

R U 2 5 7 0 4 7 2 C 2

Настоящее изобретение относится к способу получения структурированных материалов, а также к структурированным материалам, полученным данным способом.

Во многих технических областях используются смеси материалов для того, чтобы регулировать или улучшать некоторые свойства продукта. Такие смеси материалов, могут быть, например, в виде рыхлых смесей или в виде композитных структур.

Композитный материал представляет собой в своей основе комбинацию двух или более материалов, каждый из которых сохраняет свои собственные отличительные свойства. Получаемый материал имеет характеристики, не характеризующие компоненты в отдельности. Наиболее часто композитные материалы имеют объемную фазу, которая является непрерывной, называемую матрицей, и дисперсную прерывную фазу, называемую армированием. Некоторые другие примеры основных композитов включают в себя бетон (цемент, смешанный с песком и агрегатом), железобетон (стальной прутки в бетоне) и стеклопластик (стеклянные стренги в полимерной матрице).

Нижеследующее представляет некоторые из причин, по которым для определенных применений выбирают композиты:

- высокое отношение прочности к массе (высокая разрывная прочность при низкой плотности),
- высокое сопротивление ползучести,
- высокая прочность на растяжение при повышенных температурах,
- высокая ударная вязкость.

Обычно армирующие материалы являются прочными, тогда как матрица является обычно пластичным или вязким материалом. Если композит разработан, и изготовлен правильно, он сочетает прочность армирования с ударной вязкостью матрицы с получением комбинации желаемых свойств, не доступных в любом отдельном традиционном материале. Например, композиты полимер/керамика имеют больший модуль упругости, чем полимерный компонент, но не являются такими хрупкими, как керамика.

Поскольку армирующий материал имеет важнейшее значение в механизме упрочнения композита, удобно классифицировать композиты согласно характеристикам армирования. Обычно используют следующие три категории:

- a) «армированный волокном», где главным несущим нагрузку компонентом является волокно,
- b) «армированный частицами», где нагрузка распределяется между матрицей и частицами,
- c) «диспергированно упрочненный», где главным несущим нагрузку компонентом является матрица,
- d) «конструкционные композиты», где свойства зависят от составляющих и геометрической конструкции.

Обычно прочность композита зависит, главным образом, от количества, расположения и типа волокнистого армирования (или в виде частиц) в смоле. Кроме того, композит часто имеет в своей рецептуре наполнители и добавки, которые изменяют технологические параметры или характеристики.

Таким образом, в существующей технике широко известно комбинирование различных материалов для того, чтобы получать материалы, которые имеют модифицированные свойства или способны регулировать некоторые свойства материала, в котором они применяются, и имеется постоянная потребность в таких материалах, обеспечивающих задаваемое регулирование характеристик материала, а также в отношении их экономической эффективности и экологической допустимости.

Важной областью в этом отношении является получение структурированных материалов и их свойства.

Одним примером структурированных материалов является бумага, при получении которой комбинируется ряд различных материалов, каждый из которых может положительно или отрицательно влиять на свойства других компонентов или конечной бумаги.

Одной из наиболее распространенных групп добавок в области получения и отделки бумаги являются наполнители, имеющие несколько предпочтительных функций в бумаге. Например, наполнители используются из соображений непрозрачности или для обеспечения гладкой поверхности при заполнении пустот между волокнами.

Имеются, однако, ограничения в отношении количества наполнителей, которые могут быть введены в бумагу, т.к. увеличение количеств наполнителей в традиционной бумаге ведет к обратной зависимости между прочностью и оптическими свойствами.

Таким образом, традиционная бумага может содержать некоторое количество наполнителей, но если содержание наполнителей является слишком высоким, механические свойства бумаги будут значительно снижаться.

Было предложено несколько подходов для улучшения указанной зависимости и для получения высоконаполненной бумаги, имеющей хорошие оптические, а также механические свойства, но имеется еще необходимость в способах получения бумаги, обеспечивающих высокое содержание наполнителей, как они обычно используются, без существенного ухудшения прочности бумаги.

При исследовании способов регулирования свойств структурированных материалов или продуктов, содержащих такие структурированные материалы, было установлено, что могут использоваться специальные нанофибриллярные гели целлюлозы, содержащие карбонат кальция.

Целлюлоза является структурным компонентом стенки первичной клетки зеленых растений и наиболее распространенным органическим соединением на земле. Она представляет высокий интерес для многих применений и отраслей.

Целлюлозная пульпа в качестве исходного материала вырабатывается из древесины или стеблей растений, таких как конопля, лен и манильская пенька. Волокна пульпы состоят, главным образом, из целлюлозы и других органических компонентов (гемицеллюлозы и лигнина). Макромолекулы целлюлозы (состоящие из 1-4 гликозидных связанных молекул β -D-глюкозы) соединены вместе водородными связями с образованием, так называемой первичной фибриллы (мицеллы), которая имеет кристаллические и аморфные домены. Несколько первичных фибрилл (около 55) образуют так называемую микрофибриллу. Около 250 указанных микрофибрилл образуют фибриллу.

Фибриллы располагаются различными слоями (которые могут содержать гемицеллюлозу и лигнин) с образованием волокна. Отдельные волокна также связаны вместе лигнином.

Когда волокна становятся рафинированными под воздействием приложенной энергии, они становятся фибриллированными, т.к. стенки ячеек разрушаются, и превращаются в присоединенные ленты, т.е. в фибриллы. Если указанное разрушение продолжается до отделения фибрилл от тела волокна, это высвобождает фибриллы. Разрушение волокон до микрофибрилл называется «микрофибриллированием». Указанный процесс может продолжаться до тех пор, пока не останется никаких волокон, а сохранятся только фибриллы наноразмера (по толщине).

Если процесс идет дальше и разрушает указанные фибриллы до фибрилл мельче и

мельче, они в результате становятся целлюлозными фрагментами или нанофибриллярными гелями. В зависимости от того, как долго проводится последняя стадия, некоторые нанофибриллы могут сохраниться среди нанофибриллярного геля. Разрушение до первичных фибрилл может называться «нанофибриллированием», где может быть плавный переход между двумя режимами. Первичные фибриллы образуют в водной среде гель (метастабильную сетку первичных фибрилл), который может называться «нанофибриллярным гелем». Гель, образованный из нанофибрилл, может считаться содержащим наноцеллюлозу.

Нанофибриллярные гели являются желательными, т.к. они содержат очень мелкие фибриллы, считающиеся составляющими отчасти наноцеллюлозу, показывающие потенциал более прочного скрепления между собой или с любым другим присутствующим материалом, чем фибриллы, которые не являются такими мелкими или не показывают наноцеллюлозную структуру.

Нанофибриллярные гели целлюлозы известны из неопубликованной заявки на Европейский патент № 09/156703.2. Однако в ней отсутствует рассмотрение их влияния на структурированные материалы.

Теперь было найдено, что такие нанофибриллярные гели целлюлозы могут использоваться в получении и регулировании, в частности, механических свойств структурированных материалов.

Таким образом, вышеуказанная проблема решается способом получения структурированных материалов, содержащих нанофибриллярные гели целлюлозы, способом который характеризуется следующими стадиями:

- a) обеспечение целлюлозных волокон;
- b) обеспечение, по меньшей мере, одного наполнителя и/или пигмента;
- 25 c) объединение целлюлозных волокон стадии a) и, по меньшей мере, одного наполнителя и/или пигмента стадии b);
- d) фибриллирование целлюлозных волокон в присутствии, по меньшей мере, одного наполнителя и/или пигмента до тех пор, пока не образуется гель;
- e) обеспечение дополнительных нефибриллированных волокон;
- 30 f) объединение геля стадии d) с волокнами стадии e).

Нанофибриллярная целлюлоза в контексте настоящего изобретения означает волокна, которые являются, по меньшей мере, частично разрушенными до первичных фибрилл. Если указанные первичные волокна находятся в водной среде, образуется гель (метастабильная сетка первичных фибрилл, считающихся в пределе тонины по существу наноцеллюлозой), который обозначается как «нанофибриллярный гель», в котором имеется плавный переход между нановолокнами и нанофибриллярным гелем, содержащий нанофибриллярные гели, содержащие различную степень нанофибрилл, все которые определяются термином «нанофибриллярные гели целлюлозы» согласно настоящему изобретению.

В данном отношении фибриллирование в контексте настоящего изобретения означает любой процесс, который предопределенно разрушает волокна и фибриллы вдоль их продольной оси с получением в результате снижения диаметра волокон и фибрилл, соответственно.

Согласно способу настоящего изобретения фибриллирование целлюлозных волокон в присутствии, по меньшей мере, одного наполнителя и/или пигмента обеспечивает нанофибриллярный гель целлюлозы. Фибриллирование осуществляется до тех пор, пока не образуется гель, где образование геля подтверждается контролем вязкости в зависимости от скорости сдвига. При постепенном увеличении скорости сдвига получают

определенную кривую, отражающую снижение вязкости. Если затем скорость сдвига постепенно снижается, вязкость увеличивается снова, но соответствующие значения, по меньшей мере, в части интервала скорости сдвига, когда сдвиг приближается к нулю, являются ниже, чем при увеличении скорости сдвига, что графически выражается проявлением гистерезиса на графике вязкости от скорости сдвига. Как только наблюдается указанная характеристика, образуется нанопибриллярный гель целлюлозы согласно настоящему изобретению. Кроме того, подробности относительно получения нанопибриллярного геля могут быть получены из неопубликованной заявки на Европейский патент № 09/156703.

Целлюлозные волокна, которые могут использоваться в способе настоящего изобретения, могут быть такими, которые содержатся в природной, химической, механической, хемимеханической, термомеханической целлюлозах. Особенно используемыми являются пульпы, выбранные из группы, включающей эвкалиптовую целлюлозную массу, еловую целлюлозную массу, сосновую целлюлозную массу, буковую целлюлозную массу, конопляную целлюлозную массу, хлопковую целлюлозную массу, бамбуковую целлюлозную массу, багассу и их смеси. В одном варианте все или часть целлюлозных волокон могут быть получены со стадии регенерирования материала, содержащего целлюлозные волокна. Таким образом, целлюлоза может быть регенерированной целлюлозой и/или целлюлозой, очищенной от краски.

Размер целлюлозных волокон, в принципе, не является критическим. Используемыми в настоящем изобретении обычно являются любые коммерчески доступные волокна и перерабатываемые в устройстве, используемом для их фибриллирования. В зависимости от их происхождения целлюлозные волокна могут иметь длину от 50 мм до 0,1 мкм. Такие волокна, а также волокна, имеющие длину, предпочтительно, от 20 мм до 0,5 мкм, более предпочтительно, от 10 мм до 1 мм, и обычно от 2 до 5 мм, могут преимущественно использоваться в настоящем изобретении, в котором также могут использоваться более длинные и более короткие волокна.

Предпочтительно для использования в настоящем изобретении, что целлюлозные волокна стадии а) предусматриваются в форме суспензии, особенно, водной суспензии. Предпочтительно, такие суспензии имеют содержание сухого вещества от 0,2 до 35% масс., более предпочтительно, 0,25-10% масс., еще более предпочтительно, 0,5-5% масс., особенно, 1-4% масс., наиболее предпочтительно, 1,3-3% масс., например, 1,5% масс.

Дополнительные нефибриллированные волокна стадии е) также, предпочтительно, выбраны из целлюлозных волокон, как определено выше. Однако также другие волокнистые материалы могут преимущественно использоваться в качестве дополнительных нефибриллированных волокон в способе настоящего изобретения.

По меньшей мере, один наполнитель и/или пигмент выбран из группы, содержащей осажденный карбонат кальция ((ОКК)(РСС)), природный измельченный карбонат кальция ((ИКК)(ССС)), карбонат кальция с модифицированной поверхностью, доломит, тальк, бентонит, глину, магнезит, сатинит, сепиолит, гунтит, диатомит, силикаты и их смеси. Осажденный карбонат кальция, который может иметь фатеритную, кальцитную или арагонитную кристаллическую структуру, и/или природный измельченный карбонат кальция, который может быть выбран из мрамора, известняка и/или мела, являются особенно предпочтительными.

В отдельном варианте может быть предпочтительным использование ультрамелкого дискретного призматического, разностороннего или ромбоэдрического осажденного карбоната кальция.

Наполнитель (наполнители) и/или пигмент (пигменты) могут быть предусмотрены

в форме порошка, хотя они, предпочтительно, вводятся в форме суспензии, такой как водная суспензия. В данном случае содержание сухого вещества суспензии не является критическим, если она является жидкостью, подаваемой насосом.

В предпочтительном варианте частицы наполнителя и/или пигмента стадии b) имеют
5 средний размер частиц от 0,01 до 15 мкм, предпочтительно, 0,1-10 мкм, более предпочтительно, 0,3-5 мкм, особенно от 0,5 до 4 мкм, и, наиболее предпочтительно, 0,7-3,2 мкм, например, 2 мкм.

Для определения среднемассового размера частиц d_{50} для частиц, имеющих d_{50}
больше 0,5 мкм, используют устройство Sedigraph 5100 от компании Micromeritics, США.
10 Измерение осуществляют в водном растворе 0,1% масс. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Образцы диспергируют с использованием высокоскоростной мешалки и ультразвука. Для определения среднеобъемного размера частиц для частиц, имеющих $d_{50} \leq 500$ нм, используют прибор
15 Malvern Zetasizer Nano ZS от компании Malvern, Великобритания. Измерение осуществляют в водном растворе 0,1% масс. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Образцы диспергируют с использованием высокоскоростной мешалки и ультразвука.

Ввиду преимущественного эффекта введения нанофибриллярных гелей целлюлозы относительно механических свойств даже при высоком содержании пигмента и/или
20 наполнителя, в особенно предпочтительном варианте, по меньшей мере, один дополнительный наполнитель и/или пигмент вводится до, во время или после введения дополнительных волокон на стадии e), но после стадии d) и перед стадией f).

По меньшей мере, один дополнительный наполнитель и/или пигмент может быть таким же или отличающимся от наполнителя и/или пигмента стадии b), выбранного из
25 группы, содержащей осажденный карбонат кальция ((ОКК)(PCC)), природный измельченный карбонат кальция ((ИКК)(GCC)), карбонат кальция с модифицированной поверхностью, доломит, тальк, бентонит, глину, магнезит, сатинит, сепиолит, гунтит, диатомит, силикаты и их смеси. Осажденный карбонат кальция, который может иметь фатеритную, кальцитную или арагонитную кристаллическую структуру, и/или природный измельченный карбонат кальция, который может быть выбран из мрамора,
30 известняка и/или мела, является особенно предпочтительным.

В отдельном варианте предпочтительным является применение ультратонкого дискретного призматического, разностороннего или ромбоэдрического осажденного карбоната кальция.

Также указанные дополнительные наполнитель (наполнители) и/или пигмент
35 (пигменты) могут быть предусмотрены в форме порошка, хотя, предпочтительно, они вводятся в форме суспензии, такой как водная суспензия. В данном случае содержание сухого вещества не является критическим, если суспензия является жидкостью, подаваемой насосом.

Однако достигается особенное преимущество, если, по меньшей мере, один
40 дополнительный наполнитель и/или пигмент являются довольно мелким продуктом в плане размера частиц и, особенно предпочтительно, содержат, по меньшей мере, фракцию частиц, имеющих средний диаметр d_{50} в нанометрическом интервале, в противоположность наполнителю (наполнителям) и/или пигменту (пигментам), используемым в образовании геля, которые являются довольно крупными.

Таким образом, является, кроме того, предпочтительным, чтобы частицы одного
45 дополнительного наполнителя и/или пигмента имели средний размер частиц от 0,01 до 5 мкм, предпочтительно, 0,05-1,5 мкм, более предпочтительно, 0,1-0,8 мкм, и, наиболее предпочтительно, 0,2-0,5 мкм, например, 0,3 мкм, где размер частиц определяется, как

указано выше.

Любой один из наполнителей и/или пигментов, используемых в настоящем изобретении, может быть объединен с диспергирующими агентами, такими как диспергирующие агенты, выбранные из группы, содержащей гомополимеры или сополимеры поликарбоновых кислот и/или их солей или таких производных, как сложные эфиры на основе, например, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты, например, акриламид или акриловые сложные эфиры, такие как метилметакрилат, или их смеси, полифосфаты щелочного металла, фосфоновая, лимонная и винная кислоты и их соли или сложные эфиры, и их смеси.

Объединение волокон и, по меньшей мере, одного наполнителя и/или пигмента стадии b) может быть выполнено при введении наполнителя и/или пигмента в волокна в одну или несколько стадий. Кроме того, волокна могут быть введены в наполнитель и/или пигмент в одну или несколько стадий. Наполнитель (наполнители) и/или пигмент (пигменты) стадии b), а также волокна стадии a) могут быть введены полностью или порциями перед стадией или в ходе стадии фибриллирования. Однако введение перед фибриллированием является предпочтительным.

В процессе фибриллирования размер наполнителя (наполнителей) и/или пигмента (пигментов), а также размер волокон может быть изменен.

Предпочтительно, массовое отношение волокон к наполнителю (наполнителям) и/или пигменту (пигментам) стадии b) на сухую массу составляет от 1:33 до 10:1, более предпочтительно, от 1:10 до 7:1, еще более предпочтительно, от 1:5 до 5:1, обычно, от 1:3 до 3:1, особенно, от 1:2 до 2:1, и, наиболее предпочтительно, от 1:1,5 до 1,5:1, например, 1:1.

Дозировка наполнителя и/или пигмента на стадии b) может быть критической. Если имеется слишком много наполнителя и/или пигмента, это может влиять на образование геля. Таким образом, если для конкретной комбинации не наблюдается образование геля, может быть необходимо, снизить количество наполнителя и/или пигмента.

Кроме того, в одном варианте объединенное количество хранится в течение 2-12 ч, предпочтительно, 3-10 ч, более предпочтительно, 4-8 ч, например, 6 ч, до его фибриллирования, т.к. это идеально дает набухание волокон, облегчающее фибриллирование.

Набухание волокон может быть облегчено хранением при увеличенном рН, а также введением растворителей целлюлозы, подобных, например, медь(II)этилендиамину, железо-натрий-тарtrate или литий-хлор/диметилацетамину, или любым другим способом, известным в технике.

Фибриллирование выполняется с помощью любого устройства, используемого для этого. Предпочтительно, устройством является гомогенизатор. Им может быть также фрикционная мельница ультратонкого помола, такая как Supermasscolloider, от фирмы Masuko Sangyo Co., Ltd., Япония, или устройства, описанные в US 6214163 или US 6183596.

Подходящими для использования в настоящем изобретении являются любые коммерчески доступные гомогенизаторы, особенно, гомогенизаторы высокого давления, в которых суспензии подаются под высоким давлением через ограничительное отверстие, которое может содержать клапан, и выгружаются под высоким давлением через ограничительное отверстие против жесткой ударной поверхности прямо перед ограничительным отверстием. Давление может быть создано насосом, таким как плунжерный насос, а ударная поверхность может содержать ударное кольцо, идущее вокруг кольцевого отверстия клапана. Примером гомогенизатора, который может

использоваться в настоящем изобретении, является Ariete NS2006L of GEA Niro Soavi. Однако, среди прочего также могут использоваться такие гомогенизаторы, как APV Gaulin Series, HST HL Series или Alfa SHL Series.

Кроме того, такие устройства, как фрикционная мельница ультратонкого помола, например, Supermasscolloider, могут преимущественно использоваться в настоящем изобретении.

Структурированный материал может быть получен смешением нанофибриллярного геля целлюлозы и дополнительных нефибриллированных волокон, а также, необязательно, дополнительного наполнителя и/или пигмента и последующим обезвоживанием объединения с образованием базовой структуры, такой как, например, базовый бумажный лист.

В данном отношении может использоваться любой обычно используемый способ обезвоживания, известный специалистам в данной области техники, такой как, например, тепловая сушка, сушка под давлением, вакуумная сушка, сушка вымораживанием или сушка в сверхкритических условиях. Стадия обезвоживания может быть выполнена в хорошо известных устройствах, таких как фильтр-пресс, например, как описано в примерах. Обычно, для получения композитов изобретения могут быть применены другие способы, которые являются хорошо известными в области формования водных систем.

В отдельном варианте дополнительные нефибриллированные волокна могут быть предусмотрены в форме предварительно формованной волокнистой структуры, такой как волокнистый холст, и объединение данной структуры с гелем, а также, необязательно, с дополнительным наполнителем и/или пигментом дает в результате, по меньшей мере, частичное покрытие волокнистой структуры гелем.

Обычно структурированный материал, а также любые слои волокнистой структуры, например, волокнистый холст и гель, в данном отношении могут иметь варьируемую толщину.

Варьирование толщины структурированных материалов и, необязательно, различных слоев получаемого структурированного материала обеспечивает регулирование свойств материала, а также продукта, в котором применен материал.

Таким образом, структурированный материал согласно настоящему изобретению может быть тонким как пленка, может иметь толщину, которая обычно имеет место для стандартной бумаги, а также может быть толстым как плиты и даже иметь форму компактного блока, среди прочего, в зависимости от соотношения волокон и геля.

Например, при получении бумаги, предпочтительно, структурированный материал и его слои, соответственно, являются довольно тонкими. Таким образом, предпочтительно, волокнистый слой имеет толщину 0,02-0,23 мм, а один или более слоев геля имеют толщину 0,005-0,15 мм, где общая толщина структурированного материала составляет 0,05-0,25 мм.

Что касается применений бумаги, было установлено, что объединение нанофибриллярного геля целлюлозы с волокнами для формования бумаги имеет значительное влияние на свойства бумаги в отношении содержания наполнителя.

Таким образом, особенно предпочтительным вариантом, является то, что структурированным материалом является бумага.

В этом отношении требуется введение только минимального количества нанофибриллярного геля целлюлозы. Количество нанофибриллярного геля целлюлозы в бумажных применениях, выраженное содержанием геля целлюлозы по отношению к дополнительным нефибриллированным волокнам (на сухую/сухую массу), может

составлять примерно 0,5-20% масс., предпочтительно, 1-15% масс., 2-10% масс., 3-6% масс., например, 5% масс.

Таким образом, можно формовать бумажный лист, содержащий гель в базовой бумаге и/или в слое покрытия волокнистого холста, с получением в результате слоистых структур бумагообразующих волокон и гелей.

Бумаги, которые могут быть получены и улучшены в отношении количества наполнителя способом настоящего изобретения, являются бумагами, которые, предпочтительно, выбраны из (но, не ограничиваясь этим) печатной и писчей бумаги, а также газетной бумаги.

Кроме того, способом настоящего изобретения даже можно вводить наполнитель в папиросную бумагу.

Таким образом, способом настоящего изобретения достигается более эффективное использование волокон бедного сорта. При введении нанофибриллярного геля целлюлозы в базовую шихту, содержащую волокна с недостаточным приданием прочности конечному волокносодержащему продукту, прочность бумаги может быть улучшена.

Что касается общего содержания наполнителя и/или пигмента в бумаге, особенно предпочтительно, чтобы наполнитель и/или пигмент присутствовали в количестве от 1% масс. до 60% масс., предпочтительно, от 5% масс. до 50% масс., более предпочтительно, от 10 до 45% масс., еще более предпочтительно, от 25% масс. до 40% масс., особенно, от 30 до 35% масс., на сухую массу структурированного материала.

Использование нанофибриллярного геля целлюлозы, как определено выше, для получения структурированных материалов является другим аспектом изобретения, где гель объединяется с дополнительными нефибриллированными волокнами, и полученное сочетание обезвоживается.

Другим аспектом настоящего изобретения является структурированный материал, полученный способом согласно настоящему изобретению или путем использования нанофибриллярных гелей целлюлозы для получения структурированного материала, как указано выше.

Благодаря их характеристикам механической прочности нанофибриллярные гели целлюлозы могут преимущественно использоваться в таких применениях, как композитные материалы, пластики, краски, резина, бетон, керамика, панели, корпуса, фольга и пленки, покрытия, экструзионные профили, клеи, для пищи или в обмоточно-обтягивающих применениях.

Чертежи, описанные ниже, и примеры и эксперименты служат для иллюстрации настоящего изобретения, и не должны ограничивать его никаким образом.

Описание чертежей

На фиг.1 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ИКК (GCC) в качестве наполнителя по отношению к разрывной длине.

На фиг.2 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ИКК (GCC) в качестве наполнителя по отношению к удлинению при разрыве.

На фиг.3 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ИКК (GCC) в качестве наполнителя по отношению к показателю прочности.

На фиг.4 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ИКК (GCC) в качестве наполнителя по отношению к модулю упругости.

На фиг.5 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ИКК (GCC) в качестве наполнителя по отношению к работе на раздир.

На фиг.6 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ИКК (GCC) в качестве наполнителя по отношению к внутренней связи.

На фиг.7 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ИКК (GCC) в качестве наполнителя по отношению к непрозрачности.

5 На фиг.8 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ИКК (GCC) в качестве наполнителя по отношению к светорассеянию.

На фиг.9 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ИКК (GCC) в качестве наполнителя по отношению к впитывающей способности.

10 На фиг.10 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ИКК (GCC) в качестве наполнителя по отношению к воздухопроницаемости.

На фиг.11 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ОКК (PCC) в качестве наполнителя по отношению к разрывной длине.

15 На фиг.12 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ОКК (PCC) в качестве наполнителя по отношению к удлинению при разрыве.

На фиг.13 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ОКК (PCC) в качестве наполнителя по отношению к показателю прочности.

20 На фиг.14 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ОКК (PCC) в качестве наполнителя по отношению к работе на раздир.

На фиг.15 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ОКК (PCC) в качестве наполнителя по отношению к прочности внутренней связи.

25 На фиг.16 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ОКК (PCC) в качестве наполнителя по отношению к непрозрачности.

На фиг.17 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ОКК (PCC) в качестве наполнителя по отношению к светорассеянию.

30 На фиг.18 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ОКК (PCC) в качестве наполнителя по отношению к воздухопроницаемости.

На фиг.19 показано сравнение бумаги прототипа и бумаги по изобретению, содержащей ОКК (PCC) в качестве наполнителя по отношению к шероховатости по Бендтсену.

35 ПРИМЕРЫ

В контексте настоящего изобретения используются следующие термины:

- содержание сухого вещества [% масс.], что означает общее содержание твердых веществ, т.е. любого нелетучего материала (здесь по существу пульпа/целлюлоза и наполнитель),

40 - содержание сухой целлюлозы [% масс.], что означает только фракцию целлюлозного материала на общую массу, т.е. целлюлозу перед фибриллированием или наноцеллюлозу после фибриллирования. Значение может быть рассчитано с использованием содержания сухого вещества и отношения наполнителя к целлюлозе,

- дополнительные уровни (соотношения) гелей в композициях (например, бумаге):
45 любое процентное содержание должно пониматься как % масс. сухого содержания целлюлозы (смотри выше) на общую массу композиции (бумага составляет 100% масс.),

- плотность, толщина и объем определяются согласно ISO 534, масса листа определяется согласно ISO 536, Clima-контроль выполняется согласно ISO 187:1997.

1. Нанофибрилярный гель целлюлозы со стандартными ИКК (GCC) наполнителями

Материал

Наполнитель (гель)

- Omyacarb[®] 1 AV (OC 1 AV) (сухой порошок)- Omyacarb[®] 10 AV (OC 10 AV) (сухой порошок)

Оба наполнителя доступны от Omya AG; тонкодисперсный порошок карбоната кальция, полученный из белого мрамора высокой чистоты; среднемассовый размер частиц d_{50} 1,7 или 10 мкм, соответственно, измеренный прибором Malvern Mastersizer

X.

- Hydrocarb[®] 60 AV (HC 60 AV) (дисперсный продукт), доступный от Omya AG: отобранный природный измельченный карбонат кальция (мрамор), микрокристаллический, ромбоэдрическая форма частиц высокой тонины в виде предварительно диспергированной суспензии. Среднемассовый размер частиц d_{50} 1,6 мкм, измеренный прибором Sedigraph 5100. Сухое вещество суспензии = 78% масс.

Целлюлоза (гель)

Высушенные сосновые маты, степень белизны: 88,19%, TCF-отбеленные

Высушенный эвкалипт, степень белизны: 88,77%, TCF-отбеленный

Невысушенная сосна, степень белизны: 88,00%

Наполнитель (бумага)

- Hydrocarb[®] HO-ME (дисперсный продукт)

доступный от Omya AG; отобранный природный измельченный карбонат кальция (мрамор), микрокристаллический, ромбоэдрическая форма частиц высокой тонины в виде предварительно диспергированной суспензии (сухое вещество суспензии = 62% масс.); среднемассовый размер частиц d_{50} 0,8 мкм, измеренный прибором Sedigraph 5100.

Целлюлоза (бумага)

- 80% масс. короткого волокна (береза)/20% масс. длинного волокна (сосна), степень помола: 23°SR (степень белизны: 88,53%).

Удерживающая добавка

Полиимин 1530 (доступный от BASF)

Формование геля

Гели получают с помощью фрикционной мельницы ультратонкого помола (Supermasscolloider от фирмы Masuko Sangyo Co., Ltd., Япония (модель МКСА 6-2) с установленными жерновами из карбида кремния, имеющими grit-класс (степень шероховатости) 46 (размер зерна 297-420 мкм). Динамическую 0-точку регулируют, как описано в руководстве поставщика (нулевая точка определяется как точка касания камней, так что зазор между камнями составляет 0 мм). Скорость вращения мельницы устанавливается при 1500 об/мин.

Фибриллируемую суспензию получают следующим образом: 80 г сухого мата целлюлозы разрывают на части 40x40 мм, и добавляют 3920 г водопроводной воды. В том случае, когда используют влажную целлюлозу, 800 г целлюлозы (содержание сухого вещества: 10% масс.) смешивают с 3200 г водопроводной воды.

Каждую из суспензий перемешивают в 10 дм³ ведре при 2000 об/мин с использованием распускающего диска с диаметром 70 мм. Суспензии перемешивают в течение, по меньшей мере, 10 мин при 2000 об/мин.

Сначала целлюлозу измельчают при пропускании ее два раза через мельницу с

открытым зазором между камнями (0 мкм). Затем зазор между камнями уплотняют до -200 мкм для фибриллирования целлюлозы в два прогона. Наполнитель (согласно таблице 1) добавляют к указанной суспензии фибриллированной целлюлозы, и указанную смесь измельчают пропусканием три раза с зазором между камнями от -300 до -400 мкм.

Образец	Массовое соотношение (сухой/сухой) наполнитель:целлюлоза	Наполнитель	Целлюлоза	Сухое содержание целлюлозы (% масс.)
A	2:1	OC 10 AV	Сосна, высушенная	2
B	3:1	OC 10 AV	Сосна, высушенная	2
C	3:1	OC 1 AV	Сосна, влажная	2
D	3:1	OC 10 AV	Сосна, влажная	2
E	2:1	HC 60 AV	Сосна, высушенная	2
F	10:1	OC 1 AV	Сосна, высушенная	2

Формование бумаги

60 г сухой массы древесины и волокон, состоящих из 80% масс. березы и 20% масс. сосны, с SR-значением 23° и соответствующее количество наноцеллюлозного геля (смотри таблицу 2) разбавляют в 10 дм³ водопроводной воды. Наполнитель (Hydrocarb[®] HO-ME) вводят в таком количестве, чтобы получить требуемое общее содержание наполнителя по отношению к массе конечной бумаги (смотри таблицу 2). После 15 мин перемешивания и последующего введения 0,06% сухой массы (относительно сухой массы бумаги) полиакриламидной удерживающей добавки формируют лист удельной массы 80 г/м² с использованием формирующей установки типа Rapid-Köthen. Каждый лист сушат с использованием сушилки типа Rapid-Köthen.

Содержание наполнителя определяют при сжигании четвертой части сухого листа бумаги в муфельной печи, нагретой до 570°C. После завершения сжигания остаток перегружают в эксикатор для охлаждения. При достижении комнатной температуры определяют массу остатка, и массу соотносят с первоначально измеренной массой четвертой части сухого листа бумаги.

№ листа бумаги	Базовая масса [г/м ²]	Целлюлоза [% масс., сух./сух.]	Зола (общее содержание наполнителя) [% масс.]	Тип геля (согласно таблице 1) [% масс., сух./сух.]					
				A	B	C	D	E	F
1 (сравнительный)	80	80	20						
2 (сравнительный)	80	70	30						
3 (изобретение)	80	67	30	3					
4 (изобретение)	80	64	30		6				
5 (изобретение)	80	44	50		6				
6 (изобретение)	80	67	30			3			
7 (изобретение)	80	41	50				9		
8 (изобретение)	80	67	30					3	
9 (изобретение)	80	67	30						3

Испытание бумаги

Обычно введение наполнителей при улучшении оптических свойств оказывает довольно дестабилизирующий эффект на механические свойства бумажного листа.

Однако, как можно видеть из последующих экспериментов, механические свойства гельсодержащей бумаги являются либо сопоставимыми, либо лучше, чем у бумаги, не содержащей геля согласно настоящему изобретению, даже при более высоком содержании наполнителя и при равных или лучших оптических свойствах. Кроме того,

бумага имеет значительно более высокую воздухопроницаемость, что является преимуществом в отношении проницаемости краски и печати.

Бумага была испытана с определением следующих характеристик:

1. Механические свойства

5 Механические свойства бумаги согласно настоящему изобретению были оценены по их разрывной длине, удлинению при разрыве, показателю прочности, Е-модулю, работе на раздир и внутренней связи.

Разрывную длину, удлинение при разрыве, показатель прочности и Е-модуль (модуль упругости) бумаги определяют при испытании на растяжение согласно ISO 1924-2.

10 Работу на раздир определяют согласно DIN 53115. Внутреннюю связь определяют согласно SCAN-P80:98/TAPPI T541om.

Как можно видеть из фиг.1, 2, 3, 4, 5 и 6, значения разрывной длины, удлинения при разрыве, показателя прочности, Е-модуля, работы на раздир и внутренней связи листов № 1 и 2 сравнительной бумаги снижаются с увеличением содержания наполнителя.

15 При рассмотрении листов бумаги по изобретению можно видеть, что любой из листов №№ 3, 4, 6, 8 и 9 бумаги, содержащей 30% масс. наполнителя, но содержащей введенный гель, имеет лучшие свойства разрывной длины, удлинения при разрыве, показателя прочности, Е-модуля, работы на раздир и внутренней связи, чем лист № 2 сравнительной бумаги.

20 Даже листы №№ 5 и 7 бумаги, содержащей столь высокое количество наполнителя, как 50% масс., согласно настоящему изобретению, имеют сравнимые или лучшие свойства разрывной длины, удлинения при разрыве, показателя прочности, Е-модуля, работы на раздир и внутренней связи, чем листы сравнительной бумаги, имеющие намного более низкое содержание наполнителя.

25 2. Оптические свойства

Оптические свойства бумаги согласно настоящему изобретению оценивают по ее непрозрачности, светорассеянию и светопоглощающей способности.

Непрозрачность бумаги определяется согласно DIN 53146. Светорассеяние и поглощающая способность определяются согласно DIN 54500.

30 Как можно видеть из фиг.7, 8 и 9, непрозрачность (определяемая как процент сниженной непрозрачности), светорассеяние и светопоглощающая способность листов №№ 1 и 2 сравнительной бумаги увеличиваются с увеличением содержания наполнителя.

35 При рассмотрении листов бумаги изобретения можно видеть, что любой из листов №№ 3, 4, 6, 8 и 9 бумаги, содержащей 30% масс. наполнителя, но содержащей введенный гель, имеет сравнимые или лучшие свойства непрозрачности, светорассеяния и светопоглощающей способности, чем лист № 2 сравнительной бумаги.

40 Листы №№ 5 и 7 бумаги, содержащей столь высокое количество наполнителя, как 50% масс., согласно настоящему изобретению, имеют лучшие свойства непрозрачности, светорассеяния и светопоглощающей способности, чем листы сравнительной бумаги, имеющей более низкое содержание наполнителя.

3. Воздухонепроницаемость

Воздухонепроницаемость определяется согласно ISO 5636-1/3.

45 Как можно видеть из фигуры 10, воздухонепроницаемость листов №№ 1 и 2 сравнительной бумаги является примерно такой же или слегка увеличивается с увеличением содержания наполнителя.

При рассмотрении листов бумаги изобретения можно видеть, что любой из листов №№ 3, 4, 6, 8 и 9 бумаги, содержащей 30% масс. наполнителя, но содержащей введенный гель, имеет значительно более высокую воздухопроницаемость, чем лист № 2

сравнительной бумаги.

В данном отношении листы №№ 5 и 7 бумаги, содержащей столь высокое количество наполнителя, как 50% масс., согласно настоящему изобретению, имеют наиболее высокую воздухопроницаемость.

5 2. Нанофибриллярный гель целлюлозы со стандартными РСС-наполнителями
Материал

Наполнитель (гель)

- Hydrocarb[®] 60 AV (HC 60 AV) (дисперсный продукт), доступный от Omya AG: отобранный природный измельченный карбонат кальция (мрамор),
10 микрокристаллический, ромбоэдрическая форма частиц высокой тонины в виде предварительно диспергированной суспензии. Среднемассовый размер частиц d_{50} 1,6 мкм, измеренный прибором Sedigraph 5100. Сухое вещество суспензии = 78%.

Целлюлоза (гель)

15 Высушенные сосновые маты, степень белизны: 88,19%; TCF-отбеленные

Высушенный эвкалипт, степень белизны: 88,77%, TCF-отбеленный

Наполнитель (бумага)

- ОКК (РСС) (осажденный карбонат кальция)

доступный от Omya AG, разносторонняя форма частиц, d_{50} 2,4 мкм, измеренный

20 прибором Sedigraph 5100. Удельная площадь поверхности: 3,2 м²/г; содержание сухого вещества суспензии: 20% масс.; pH 8.

Целлюлоза (бумага)

- 100% эвкалипта, рафинированного до 30°SR (последовательность TCF отбеливания, степень белизны: 88,7%).

25 Удерживающая добавка

Полиимин 1530 (доступный от BASF).

Формование геля

Гели получают с помощью фрикционной мельницы ультратонкого помола (Supermasscolloider от фирмы Masuko Sangyo Co., Ltd., Япония (модель МКСА 6-2) с
30 установленными жерновами из карбида кремния, имеющими grit-класс (степень шероховатости) 46 (размер зерна 297-420 мкм). Динамическую 0-точку регулируют, как описано в руководстве поставщика (нулевая точка определяется как точка касания камней, так что зазор между камнями составляет 0 мм). Скорость вращения мельницы устанавливается при 1500 об/мин.

35 Фибриллируемую суспензию получают следующим образом: 80 г сухого мата целлюлозы разрывают на части 40x40 мм, и добавляют 3920 г водопроводной воды. Маты целлюлозы вымачивают в воде до утра. На следующий день суспензии

40 перемешивают в 10 дм³ ведре при 2000 об/мин с использованием распускающего диска с диаметром 70 мм. Суспензии перемешивают в течение, по меньшей мере, 10 мин при 2000 об/мин.

Сначала целлюлозу измельчают при пропускании ее два раза через мельницу с открытым зазором между камнями (0 мкм). Затем зазор между камнями уплотняют до -200 мкм для фибриллирования целлюлозы в два прогона. Наполнитель (согласно
45 таблице 3) добавляют к указанной суспензии фибриллированной целлюлозы, и указанную смесь измельчают пропусканием три раза с зазором между камнями от -300 до -400 мкм.

Таблица 3

Образец	Массовое соотношение (сухой/сухой) наполнитель:целлюлоза	Наполнитель	Целлюлоза	Сухое содержание целлюлозы (% масс.)
G	2:1	HC-60 AV	Эвкалипт, высушенный	2
H	2:1	HC-60 AV	Сосна, высушенная	2

5 Формование бумаги

60 г сухой эвкалиптовой целлюлозы со SR-значением 30° и соответствующее количество наноцеллюлозного геля (смотри таблицу 4) разбавляют в 10 дм³ водопроводной воды. Наполнитель (PCC FS 270ET) вводят в таком количестве, чтобы получить требуемое общее содержание наполнителя по отношению к массе готовой бумаги (смотри таблицу 4). После 15 мин перемешивания и последующего введения 0,06% сухой массы (относительно сухой массы бумаги) полиакриламидной удерживающей добавки формируют лист удельной массы 80 г/м² с использованием формирующей установки типа Rapid-Köthen. Каждый лист обезвоживают в течение 1 мин под давлением 0,42 бар и с использованием сушилки типа Rapid-Köthen.

15 Содержание наполнителя определяют при сжигании четвертой части сухого листа бумаги в муфельной печи, нагретой до 570°C. После завершения сжигания остаток перегружают в эксикатор для охлаждения. При достижении комнатной температуры определяют массу остатка, и массу соотносят с первоначально измеренной массой четвертой части сухого листа бумаги.

Таблица 4

№ листа бумаги	Базовая масса [г/м ²]	Целлюлоза [% масс., сух./сух.]	Зола (общее содержание наполнителя) [% масс.]	Тип геля (согласно таблице 3) [% масс., сух./сух.]	
				G	H
10 (сравнительный)	80	80,00	20		
11 (сравнительный)	80	75,00	25		
12 (сравнительный)	80	70,00	30		
13 (сравнительный)	80	65,00	35		
14 (изобретение)	80	75,38	23	1,62	
15 (изобретение)	80	70,44	28	1,56	
16 (изобретение)	80	65,50	33	1,50	
17 (изобретение)	80	62,03	35	2,97	
18 (изобретение)	80	74,39	24		1,61
19 (изобретение)	80	68,46	30		1,54
20 (изобретение)	80	63,52	35		1,48

Испытание бумаги

35 Было найдено что, как и в случае бумаги, содержащей нанофибрилярный гель целлюлозы со стандартными ИКК (GCC) наполнителями, сравнимое воздействие на механические, оптические свойства и характеристики проницаемости и печати оказывалось, когда наполнителем, вводимым в бумагу, был стандартный ОКК (PCC) наполнитель.

40 Так механические свойства, а также характеристики проницаемости и печати (выраженные воздухопроницаемостью соответствующих листов бумаги) могут быть значительно улучшены при сравнимых оптических свойствах.

Бумага были испытана, и оценена следующим образом:

1. Механические свойства

45 Механические свойства бумаги согласно настоящему изобретению были оценены по их разрывной длине, удлинению при разрыве, показателю прочности, работе на раздир и внутренней связи.

Разрывную длину, удлинение при разрыве и показатель прочности бумаги определяют

при испытании на растяжение согласно ISO 1924-2. Работу на раздир определяют согласно DIN 53115. Внутреннюю связь определяют согласно SCAN-P80:98/TAPPI T541om.

5 Как можно видеть из фиг.11, 12, 13, 14 и 15, значения разрывной длины, удлинения при разрыве, показателя прочности, работы на раздир и внутренней связи листов №№ 10-13 сравнительной бумаги значительно снижаются с увеличением содержания наполнителя.

10 При рассмотрении листов бумаги по изобретению можно видеть, что любой из листов №№ 14-20 бумаги, содержащей соответствующие количества наполнителя, но содержащей введенный гель, имеет лучшие свойства разрывной длины, удлинения при разрыве, показателя прочности, работы на раздир и внутренней связи, чем соответствующие листы сравнительной бумаги.

2. Оптические свойства

15 Оптические свойства бумаги согласно настоящему изобретению оцениваются по ее непрозрачности и светорассеянию.

Непрозрачность бумаги определяется согласно DIN 53146. Светорассеяние определяется согласно DIN 54500.

Как можно видеть из фиг.16 и 17, непрозрачность и светорассеяние листов №№ 10-13 сравнительной бумаги увеличиваются с увеличением содержания наполнителя.

20 При рассмотрении листов бумаги изобретения можно видеть, что любой из листов №№ 14-20 бумаги, содержащей соответствующие количества наполнителя, но содержащей введенный гель, имеет сравнимые или лучшие свойства непрозрачности и светорассеяния, чем соответствующие листы сравнительной бумаги.

3. Воздухонепроницаемость

25 Воздухонепроницаемость определяется согласно ISO 5636-1/3.

Как можно видеть из фиг.18, воздухонепроницаемость листов №№ 10-13 сравнительной бумаги является примерно такой же или слегка увеличиваются с увеличением содержания наполнителя.

30 При рассмотрении листов бумаги изобретения можно видеть, что любой из листов №№ 14-20 бумаги, содержащей соответствующие количества наполнителя, но содержащей введенный гель, имеет значительно более низкую воздухонепроницаемость, чем соответствующие листы сравнительной бумаги.

4. Шероховатость по Бендтсену

Шероховатость по Бендтсену определяют согласно ISO 8791-2.

35 Низкая шероховатость поверхности является преимуществом для характеристик каландрования. Меньшая шероховатость поверхности означает, что меньшее давление должно применяться для каландрования.

40 Как можно видеть из фиг.18, шероховатость по Бендтсену листов №№ 10-13 сравнительной бумаги снижается с увеличением содержания наполнителя. Однако при рассмотрении листов бумаги изобретения можно видеть, что любой из листов №№ 14-20 бумаги, содержащей соответствующие количества наполнителя, но содержащей введенный гель, имеет сравнимую или более низкую шероховатость по Бендтсену, чем соответствующие листы сравнительной бумаги, и, таким образом, обеспечивает низкую шероховатость поверхности.

45

Формула изобретения

1. Способ получения структурированного материала, характеризующийся следующими стадиями:

- (a) обеспечение целлюлозных волокон;
- (b) обеспечение, по меньшей мере, одного наполнителя и/или пигмента;
- (c) объединение целлюлозных волокон стадии а) и, по меньшей мере, одного

наполнителя и/или пигмента стадии b);

5 (d) фибриллирование целлюлозных волокон в присутствии, по меньшей мере, одного наполнителя и/или пигмента до тех пор, пока не образуется гель;

- (e) обеспечение дополнительных нефибриллированных волокон;

- (f) объединение геля стадии d) с волокнами стадии e).

10 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что комбинация со стадии f) обезвоживается на стадии обезвоживания g).

3. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что целлюлозные волокна стадий а) и/или е) независимо выбраны из волокон, содержащихся в целлюлозных массах (пульпах), выбранных из группы, включающей эвкалиптовую целлюлозную массу, еловую целлюлозную массу, сосновую целлюлозную массу, буковую целлюлозную

15 массу, конопляную целлюлозную массу, хлопковую целлюлозную массу, бамбуковую целлюлозную массу, багассу, а также регенерированную целлюлозу и/или целлюлозу с удаленной краской и их смеси.

4. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что целлюлозные волокна стадии а) обеспечиваются в виде суспензии, предпочтительно, имеющей содержание

20 сухого вещества от 0,2 до 35 мас.%, более предпочтительно, 0,25-10 мас.%, еще более предпочтительно, 0,5-5 мас.%, особенно, 1-4 мас.%, наиболее предпочтительно, 1,3-3 мас.%, например 1,5 мас.%.

5. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что наполнитель и/или пигмент стадии b) выбран из группы, включающей осажденный карбонат кальция ((ОКК) (PCC)),

25 природный измельченный карбонат кальция ((ИКК) (GCC)), карбонат кальция с модифицированной поверхностью, доломит, тальк, бентонит, глину, магнезит, сатинит, сепиолит, гунтит, диатомит, силикаты и их смеси; и, предпочтительно, выбран из группы осажденного карбоната кальция, имеющего фатеритную, кальцитную или арагонитную кристаллическую структуру, особенно, ультратонкого дискретного призматического,

30 разностороннего или ромбоэдрического осажденного карбоната кальция, причем природный измельченный карбонат кальция выбран из мрамора, известняка и/или мела и их смесей.

6. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что частицы наполнителя и/или пигмента стадии b) имеют средний размер частиц от 0,01 до 15 мкм, предпочтительно,

35 0,1-10 мкм, более предпочтительно, 0,3-5 мкм, особенно, от 0,5 до 4 мкм, и, наиболее предпочтительно, 0,7-3,2 мкм, например 2 мкм.

7. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что до, в процессе или после введения дополнительных волокон на стадии е), но после стадии d) и перед стадией f) вводят по меньшей мере один дополнительный наполнитель и/или пигмент, который,

40 предпочтительно, выбран из группы, содержащей осажденный карбонат кальция, природный измельченный карбонат кальция, карбонат кальция с модифицированной поверхностью, доломит, тальк, бентонит, глину, магнезит, сатинит, сепиолит, гунтит, диатомит, силикаты и их смеси; и, предпочтительно, выбран из группы осажденного карбоната кальция, имеющего фатеритную, кальцитную или арагонитную

45 кристаллическую структуру, особенно, ультратонкого дискретного призматического, разностороннего или ромбоэдрического осажденного карбоната кальция, причем природный измельченный карбонат кальция выбран из мрамора, известняка и/или мела и их смесей.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что частицы, по меньшей мере одного дополнительного наполнителя и/или пигмента имеют медианный размер частиц от 0,01 до 5 мкм, предпочтительно, 0,05-1,5 мкм, более предпочтительно, 0,1-0,8 мкм, и, наиболее предпочтительно, 0,2-0,5 мкм, например 0,3 мкм.

5 9. Способ по п.7, отличающийся тем, что наполнитель и/или пигмент стадии b) и/или, по меньшей мере, один дополнительный наполнитель и/или пигмент объединены с диспергирующими агентами, выбранными из группы, включающей гомополимеры или сополимеры поликарбоновых кислот и/или их солей или производных, таких как сложные эфиры на основе, например акриловой кислоты, метакриловой кислоты, 10 малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты, например, акриламид или акриловые сложные эфиры, такие как метилметакрилат, или их смеси; полифосфаты щелочных металлов, фосфоновую, лимонную и винную кислоты и их соли или сложные эфиры, или их смеси.

15 10. Способ по п.8, отличающийся тем, что наполнитель и/или пигмент стадии b) и/или, по меньшей мере, один дополнительный наполнитель и/или пигмент объединены с диспергирующими агентами, выбранными из группы, включающей гомополимеры или сополимеры поликарбоновых кислот и/или их солей или производных, таких как сложные эфиры на основе, например, акриловой кислоты, метакриловой кислоты, 20 малеиновой кислоты, фумаровой кислоты, итаконовой кислоты, например, акриламид или акриловые сложные эфиры, такие как метилметакрилат, или их смеси; полифосфаты щелочных металлов, фосфоновую, лимонную и винную кислоты и их соли или сложные эфиры, или их смеси.

25 11. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что объединение волокон и, по меньшей мере, одного наполнителя и/или пигмента стадии b) осуществляют путем введения наполнителя и/или пигмента в волокна или волокон в наполнитель и/или пигмент в одну или несколько стадий.

30 12. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что наполнитель и/или пигмент стадии b) и/или волокна стадии a) вводят полностью или порциями до или в процессе стадии (d) фибриллирования, предпочтительно, перед стадией (d) фибриллирования.

35 13. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что массовое отношение волокон к наполнителю и/или пигменту стадии b) в расчете на сухую массу составляет от 1:33 до 10:1, более предпочтительно, от 1:10 до 7:1, еще более предпочтительно, от 1:5 до 5:1, обычно от 1:3 до 3:1, особенно от 1:2 до 2:1, и, наиболее предпочтительно, от 1:1,5 до 1,5:1, например 1:1.

14. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что фибриллирование осуществляется с помощью гомогенизатора или фрикционной мельницы ультратонкого помола.

40 15. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что дополнительные нефибриллированные волокна стадии e) находятся в форме волокнистого холста.

16. Способ по любому из пп.1 или 2, отличающийся тем, что структурированным материалом является бумага.

45 17. Способ по п.16, отличающийся тем, что количество геля, выраженное целлюлозным содержанием геля по отношению к дополнительным нефибриллированным волокнам (на сухую/сухую массу), может составлять примерно 0,5-20 мас.%, предпочтительно, 1-15 мас.%, 2-10 мас.%, 3-6 мас.%, например 5 мас.%.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что общее содержание наполнителя и/или пигмента на сухую массу структурированного материала составляет от 1 мас.% до 60

мас.%, предпочтительно, от 5 мас.% до 50 мас.%, более предпочтительно, от 10 до 45 мас.%, еще более предпочтительно, от 25 мас.% до 40 мас.%, особенно, от 30 до 35 мас.%.

19. Применение нанопибриллярных гелей целлюлозы, как определено по любому из пп.1-18, для получения структурированного материала путем объединения геля с дополнительными волокнами и последующего обезвоживания такой комбинации.

20. Структурированный материал, полученный способом по любому из пп.1-18 или применением по п.19, который предпочтительно представляет собой бумагу.

10

15

20

25

30

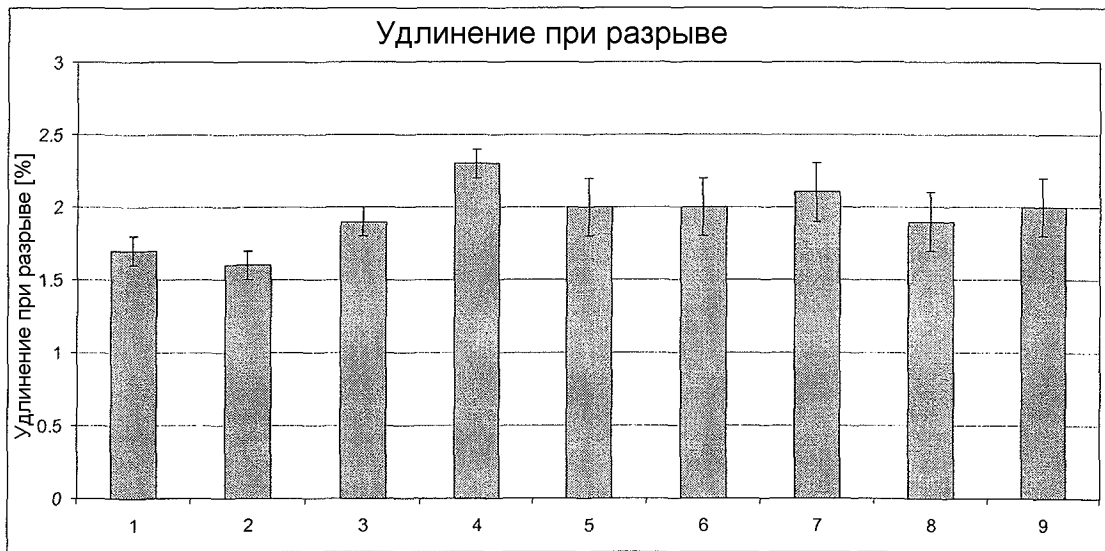
35

40

45



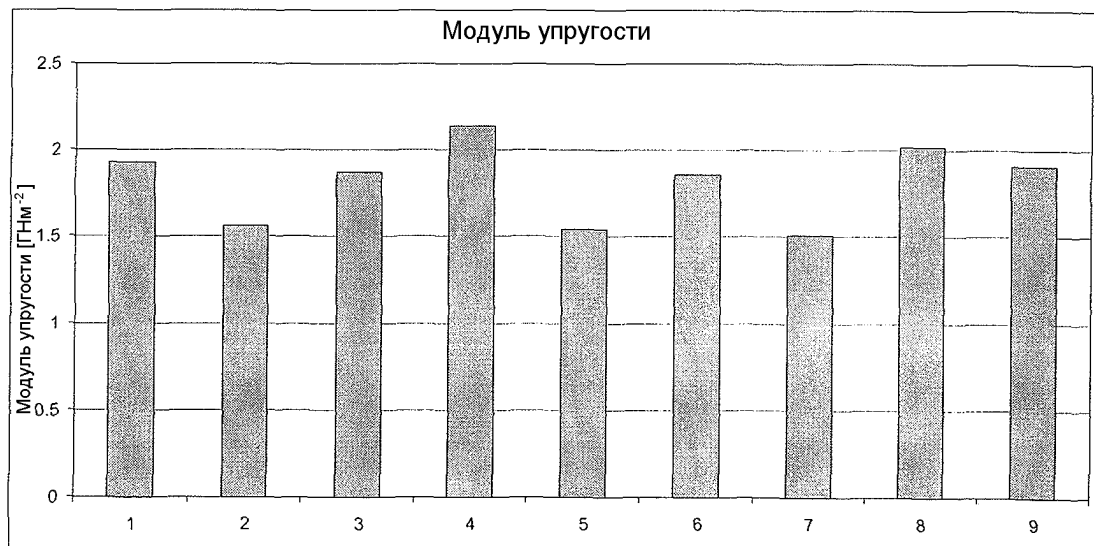
ФИГ. 1



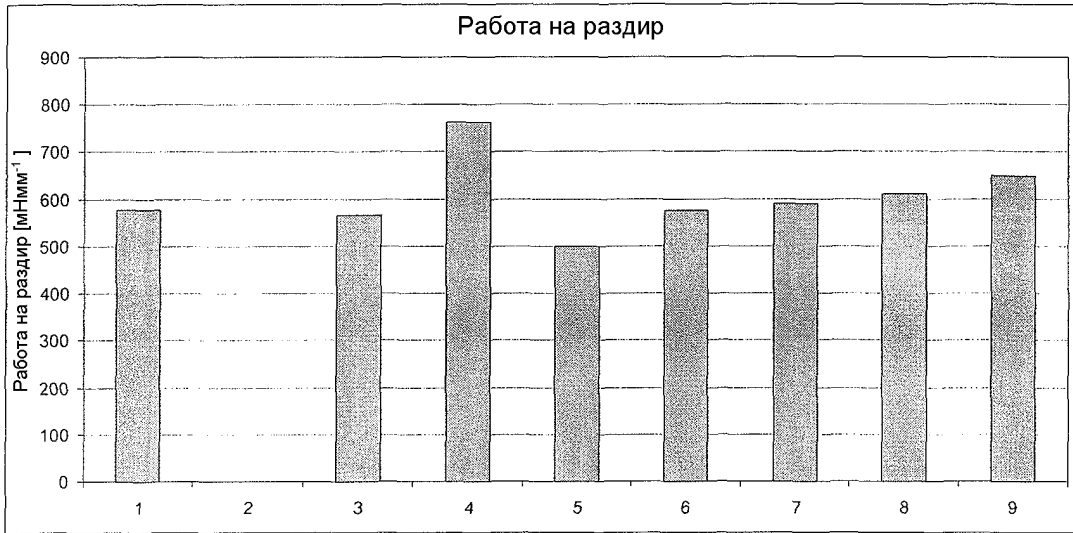
ФИГ. 2



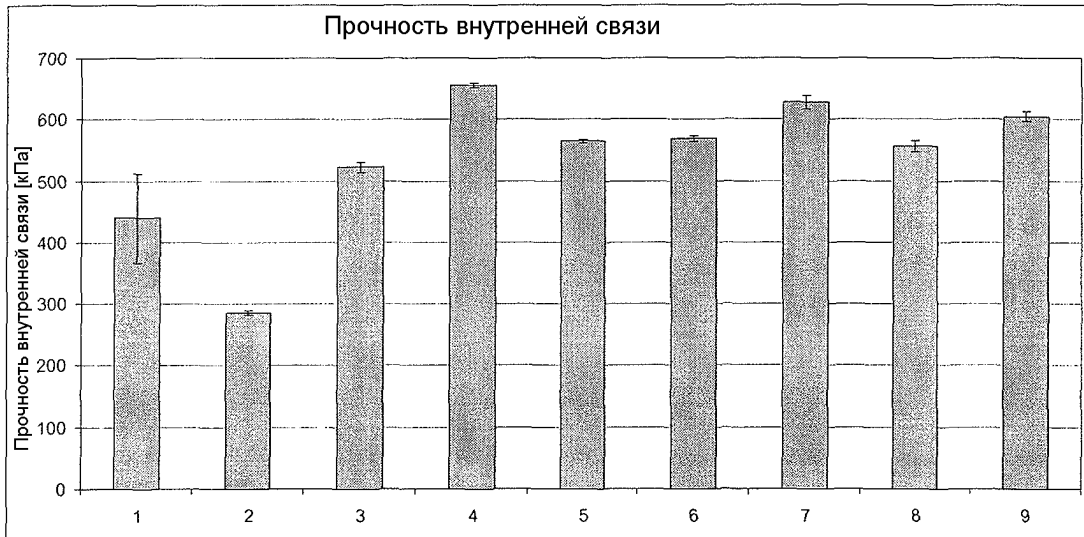
ФИГ. 3



ФИГ. 4



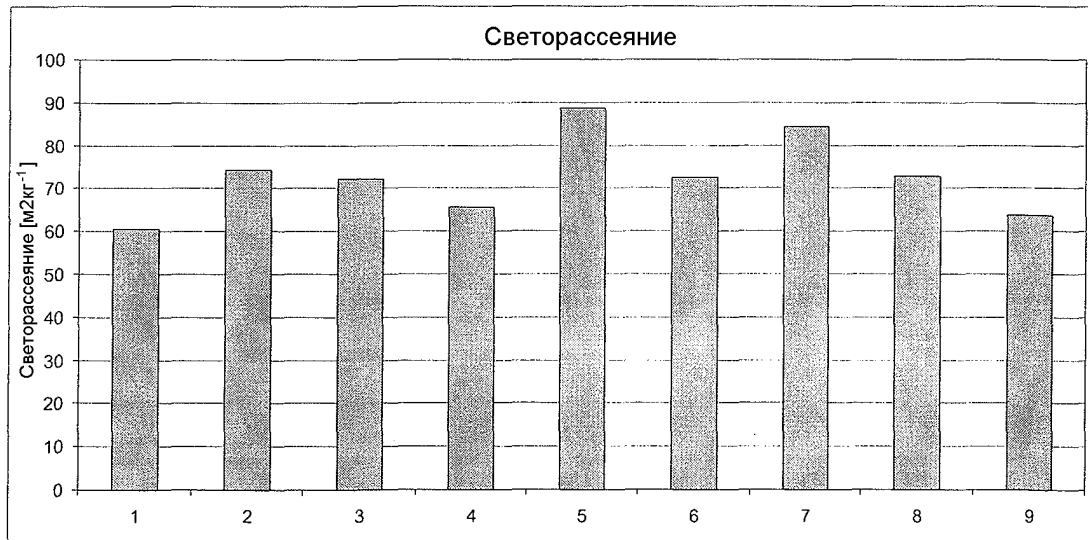
ФИГ. 5



ФИГ. 6



ФИГ. 7



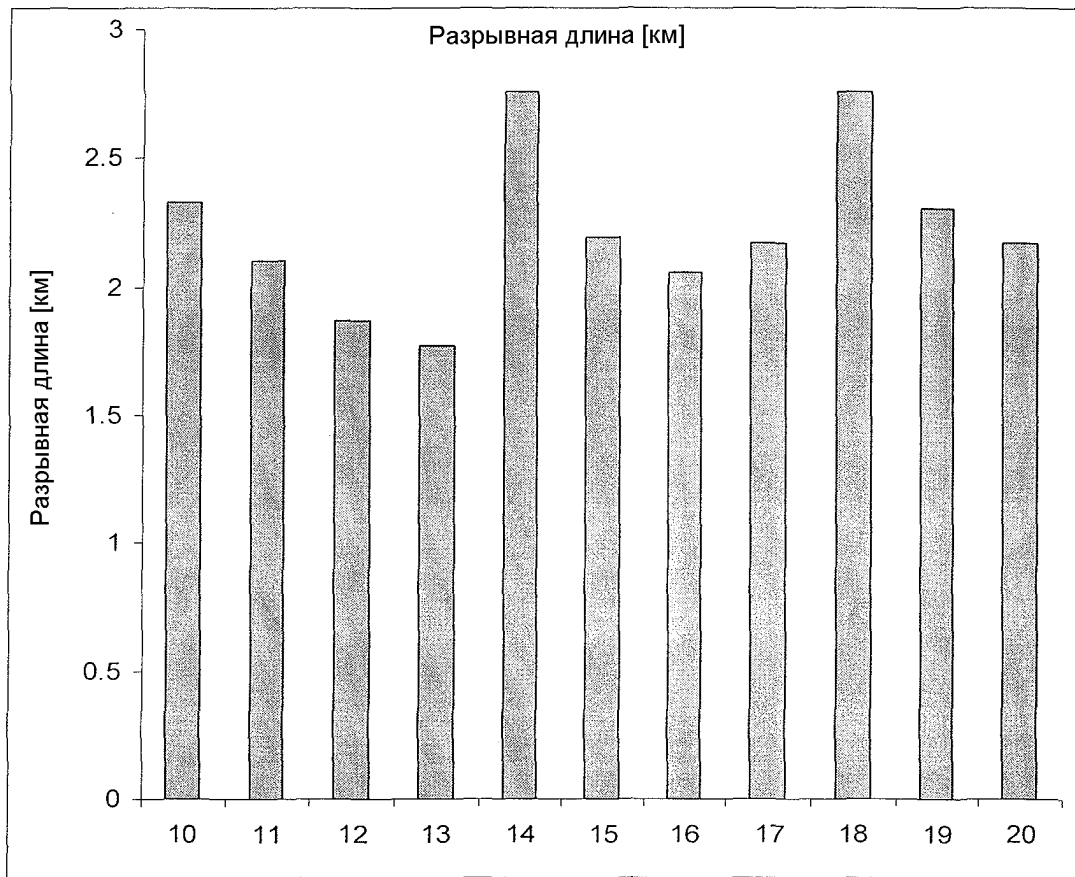
ФИГ. 8



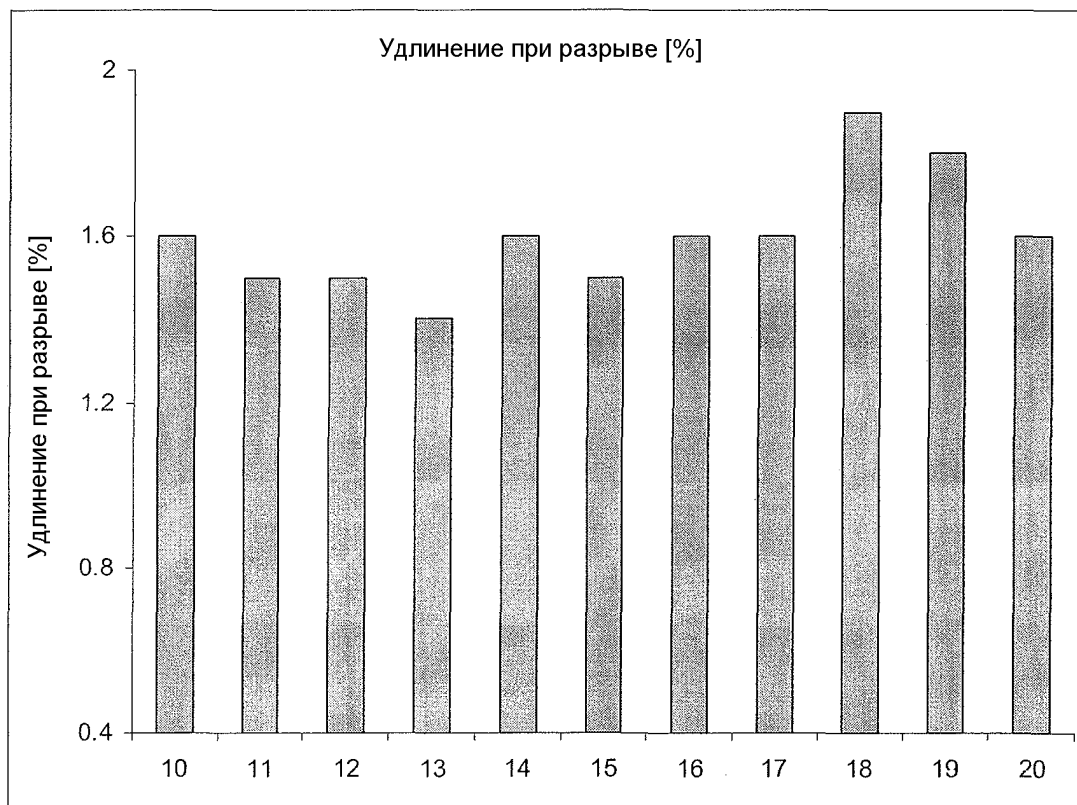
ФИГ. 9



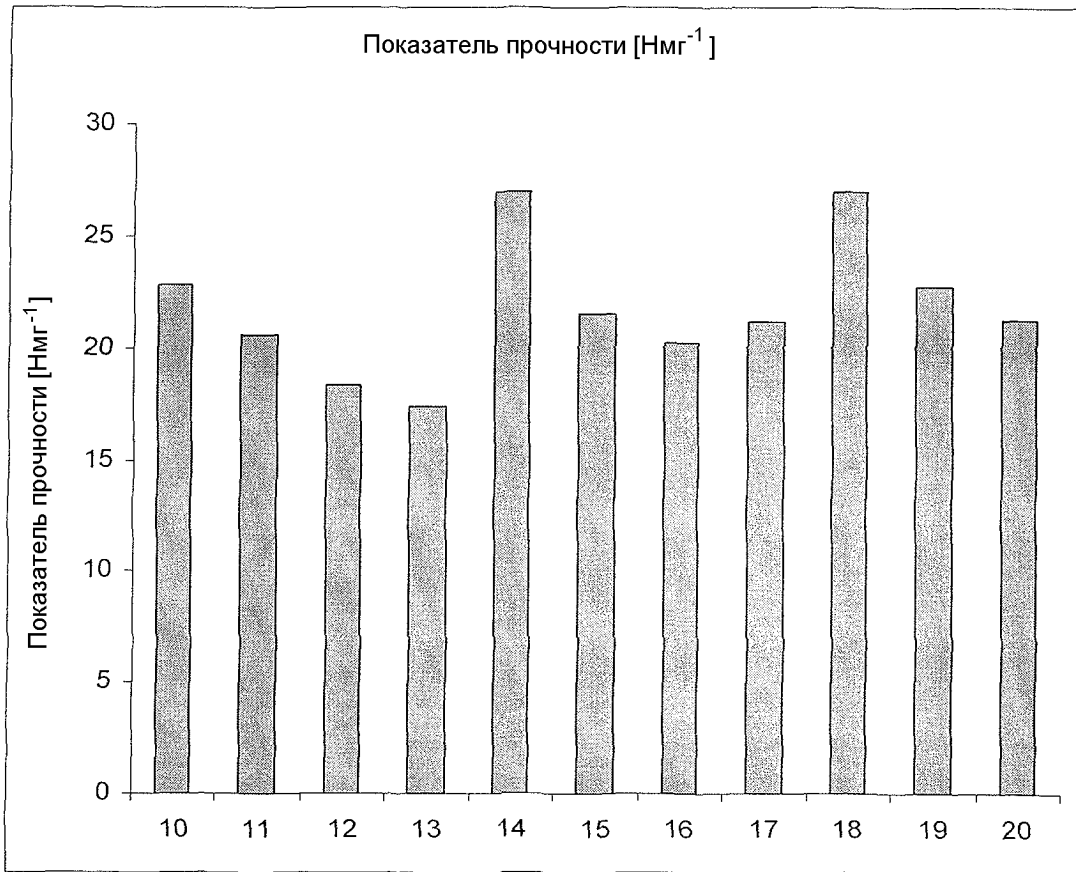
ФИГ. 10



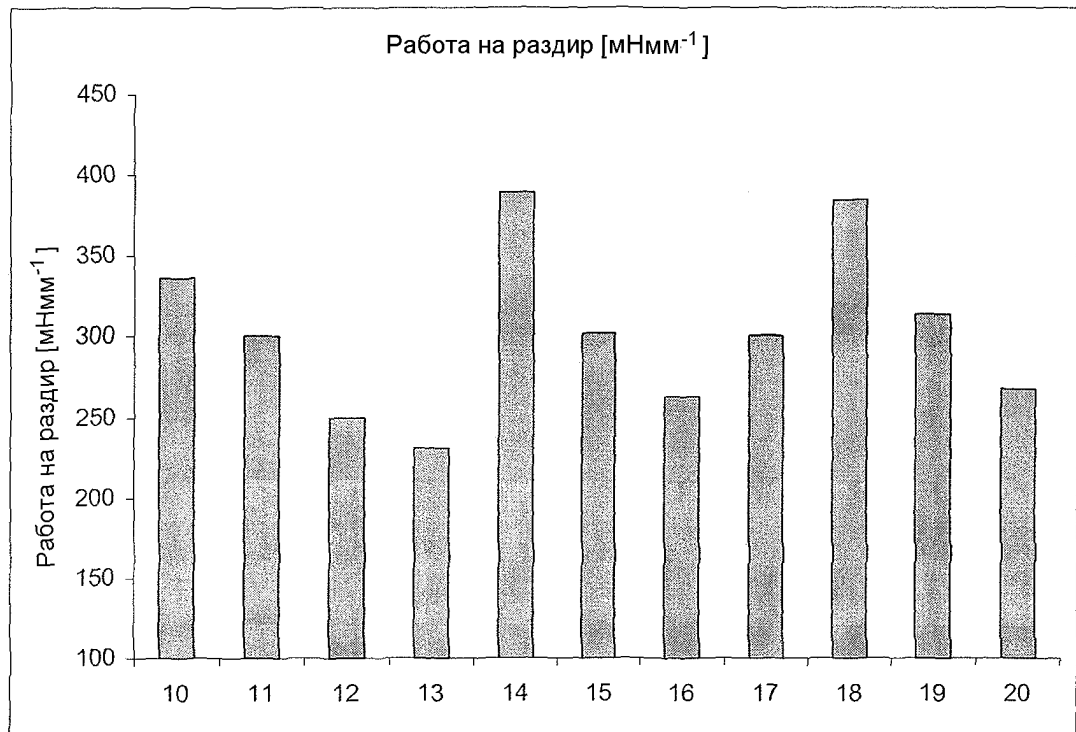
ФИГ. 11



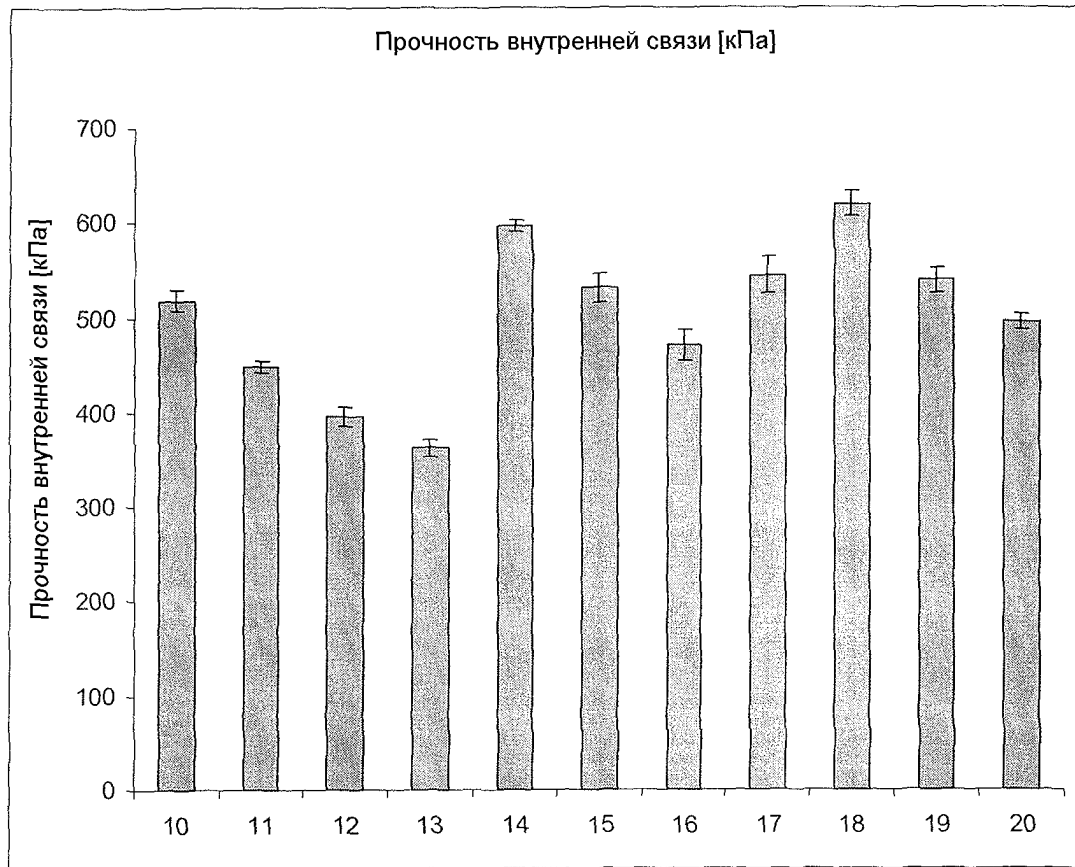
ФИГ. 12



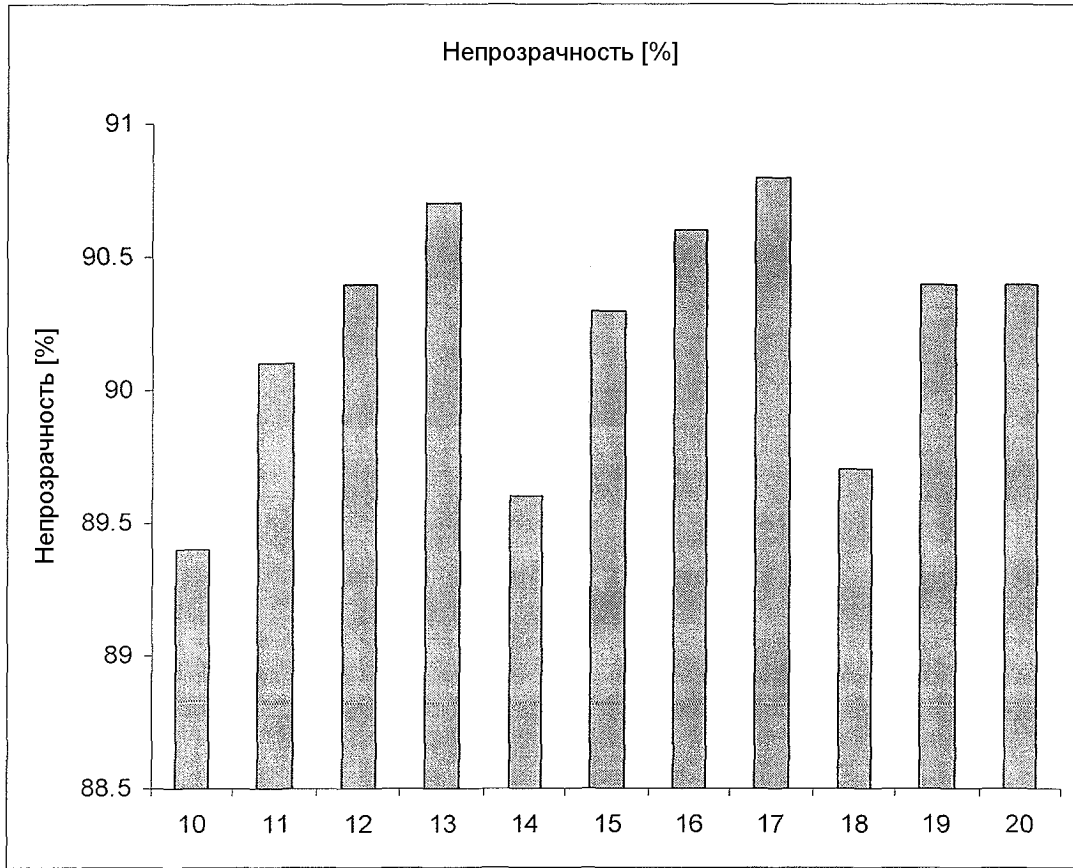
ФИГ. 13



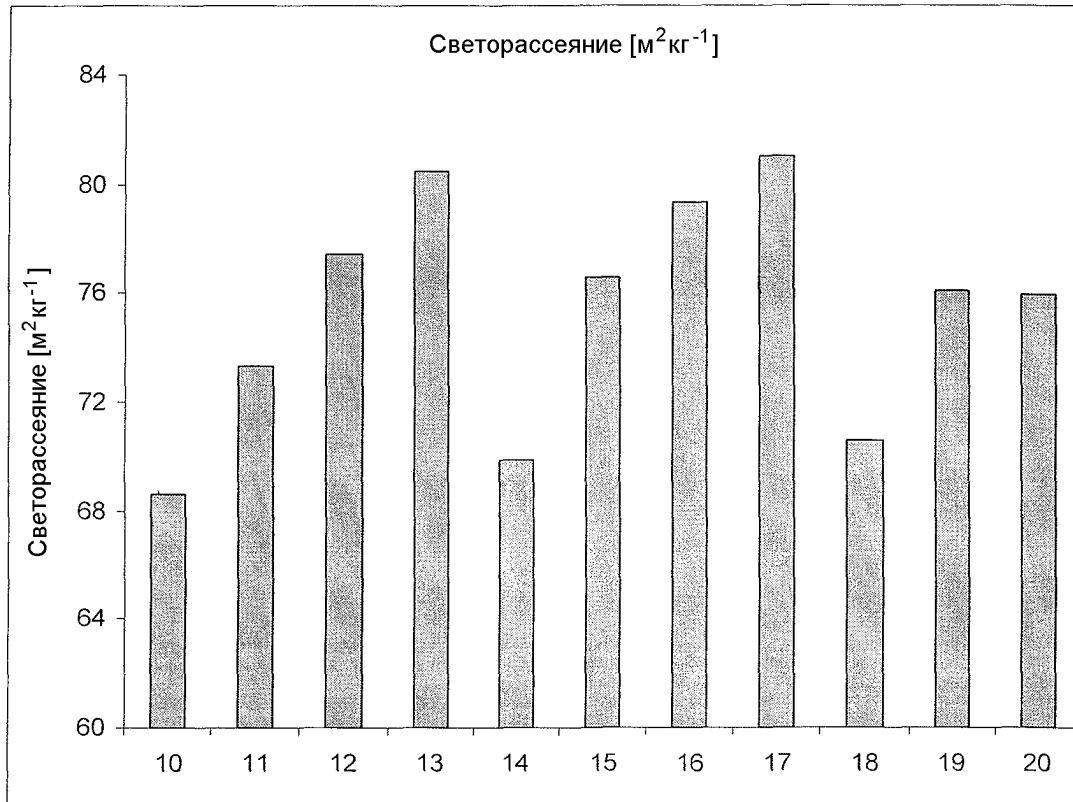
ФИГ. 14



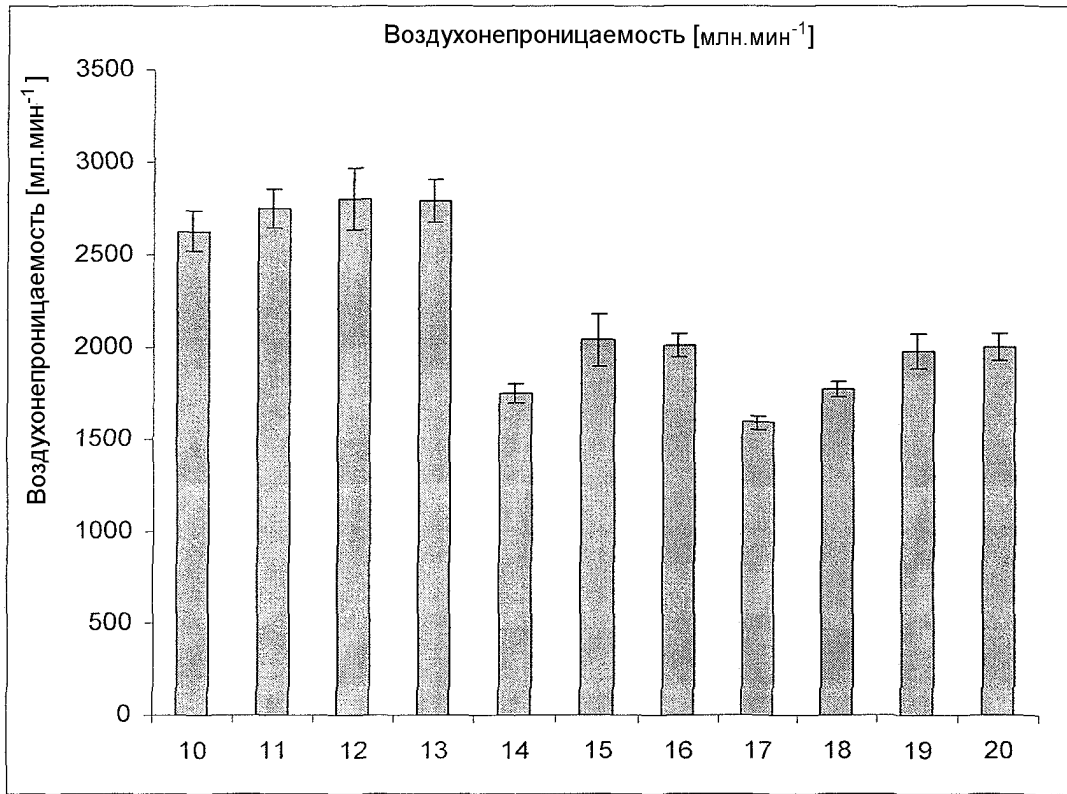
ФИГ. 15



ФИГ. 16



ФИГ. 17



ФИГ. 18



ФИГ. 19