

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **023949**(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2016.07.29**

**(21)** Номер заявки  
**201391283**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2012.03.08**

**(51)** Int. Cl. **D01F 2/00** (2006.01)  
**D01D 1/02** (2006.01)  
**D01D 5/40** (2006.01)  
**D01F 2/24** (2006.01)  
**D21H 13/00** (2006.01)  
**D21H 15/00** (2006.01)  
**D01D 5/04** (2006.01)

**(54) СПОСОБ СУХОГО ФОРМОВАНИЯ НЕЙТРАЛЬНОЙ И АНИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ВОЛОКНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭТИМ СПОСОБОМ**

**(31)** **11157311.9**

**(32)** **2011.03.08**

**(33)** **EP**

**(43)** **2014.02.28**

**(86)** **PCT/EP2012/053987**

**(87)** **WO 2012/120073 2012.09.13**

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**САПФИ НИДЕРЛАНДС СЕРВИСЕЗ**  
**Б.В. (NL)**

**(72)** Изобретатель:  
**Грейвсон Айан, Тёрнер Филип (GB)**

**(74)** Представитель:  
**Новоселова С.В., Дощечкина В.В.,**  
**Липатова И.И., Рыбаков В.М., Хмара**  
**М.В. (RU)**

**(56)** **WO-A1-2010043889**

XUE MIN DONG ET AL.: CELLULOSE, vol. 5, no. 1, 1 January 1998 (1998-01-01), pages 19-32, XP055003284, ISSN: 0969-0239, DOI: 10.1023/A:1009260511939 cited in the application Sample preparation; page 20 - page 21; table 2  
**US-A-3357845**  
**US-A-5603883**

**(57)** Изобретение относится к способу формования (пряжения) нейтральной или анионно-модифицированной целлюлозы, включающему следующие этапы: (a) приготовление нейтральной или анионной суспензии целлюлозы из нейтральной или анионно-модифицированной целлюлозы в диспергирующей среде; (b) воздействие на нейтральную или анионную суспензию целлюлозы сдвига при высокой скорости; (c) формование путем экструдирования нейтральной или анионной целлюлозной суспензии через воздушный зазор, содержащий по меньшей мере одну нагретую зону, для получения штапельных волокон, (d) осуществление по меньшей мере одного этапа промывки штапельных волокон и (e) отделение штапельных волокон после по меньшей мере одного этапа промывки; а также к волокнам, полученным способом в соответствии с изобретением и бумажной и картонной продукции, изготовленной из таких волокон.

**B1****023949****023949****B1**

### Область техники

Изобретение относится к способу формования (прядения) нейтральной или анионно-модифицированной целлюлозы, волокнам, полученным этим способом, и бумажной или картонной продукции, изготовленной из таких волокон.

### Предшествующий уровень техники

Целлюлоза, в частности в форме волокон, может применяться во многих областях и для изготовления различных продуктов, например для изготовления бумаги или картона, но также для получения штапельных волокон, таких как вискозные волокна или волокна лиоцелл, обладающие превосходными механическими свойствами. Химические свойства целлюлозы позволяют получить, в общем, приемлемые характеристики касательно, например, предела прочности при растяжении, однако исходный материал для процесса формования, так называемая формовочная суспензия, а также экструдирование (продавливание) через фильеру и последующее отверждение, например, в осадительной ванне, часто могут высвобождать опасные и токсичные материалы, например сероуглерод и сероводород, требующие рекуперации. Кроме того, промышленные системы в настоящее время не позволяют получить высокий предел прочности при растяжении, например 85 сН/текс.

### Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к улучшенному способу формования нейтральной или анионно-модифицированной целлюлозы, волокнам, полученным этим способом, и бумажной или картонной продукции, изготовленной из таких волокон.

Более конкретно, в соответствии с настоящим изобретением предложен способ формования нейтральной или анионно-модифицированной целлюлозы, включающий следующие этапы: (а) приготовление нейтральной или анионной суспензии целлюлозы из нейтральной или анионно-модифицированной целлюлозы в диспергирующей среде; (b) приложение к нейтральной или анионной суспензии целлюлозы усилия сдвига при высокой скорости; (с) формование путем экструдирования нейтральной или анионной целлюлозной суспензии через воздушный зазор, содержащий по меньшей мере одну нагретую зону, для получения штапельных волокон, (d) осуществление по меньшей мере одного этапа промывки штапельных волокон и (е) отделение штапельных волокон после по меньшей мере одного этапа промывки.

В настоящем контексте под терминами "нанофибриллы" или "нанофибриллярный", относящимися к целлюлозе, подразумевается целлюлоза, по существу, полностью имеющая форму nanoфибрилл, или целлюлоза, которая может быть, по существу, nanoфибриллирована, несмотря на незначительное содержание ненанофибриллярной структуры, учитывая, что целлюлоза имеет достаточно nanoфибриллярную форму для обеспечения преимуществ, необходимых для применения в способах в соответствии с настоящим изобретением. Нанофибриллы, полученные из анионно-модифицированной целлюлозы, называют анионными nanoфибриллами целлюлозы или nanoфибриллярной анионно-модифицированной целлюлозой. Нанофибриллы, полученные из нейтральной целлюлозы, называют нейтральными nanoфибриллами целлюлозы или нейтральной nanoфибриллярной целлюлозой.

Нанофибриллы целлюлозы могут быть получены из содержащего нанофибриллы материала на основе целлюлозы, включая гидролизованную или механически измельченную целлюлозу, полученную из хлопкового линта, древесной целлюлозы из лиственной или хвойной древесины, очищенной древесной целлюлозы и т.п., коммерчески доступные целлюлозные носители, порошковую целлюлозу, регенерированную целлюлозу, микрокристаллическую и низкокристаллическую целлюлозу. Предпочтительными источниками целлюлозы главным образом является древесная целлюлоза. Подходящие волокна древесной целлюлозы включают волокна древесной массы, регенерированные или вторичные волокна древесной целлюлозы и волокна отбеленной и неотбеленной древесной целлюлозы. Возможно применение как хвойной, так и лиственной древесины. Подробности выбора волокон древесной целлюлозы хорошо известны специалистам в данной области техники.

В случае анионно заряженных nanoфибрилл подходящие волокна древесной целлюлозы могут быть получены посредством широко известных химических процессов, таких как сульфатная и сульфитная варка с последующим отбеливанием или без него. Волокна целлюлозы также могут быть обработаны термомеханическими, химикотермомеханическими способами или их комбинацией. Предпочтительно целлюлозу получают путем варки химическими методами и экстракции. Анионный заряд предпочтительно создают путем дериватизации соответствующими группами, несущими отрицательный заряд, такими как серосодержащие группы (например, сульфаты, сульфонаты, алкилсульфаты, алкилсульфонаты), карбоксильные и карбоксиметилловые группы, фосфорсодержащие группы (например, фосфаты, фосфонаты), нитрогруппы и т.п., или их комбинации.

Они отличаются вытянутой формой, средней длиной, составляющей от 15 до 300 нм, предпочтительно от 50 до 200 нм. Средняя толщина предпочтительно составляет от 3 до 300 нм, предпочтительно от 3 до 200 нм, более предпочтительно от 10 до 100 нм.

В соответствии с частными вариантами осуществления изобретения nanoфибриллы анионно-модифицированной целлюлозы представляют собой nanoфибриллы целлюлозы, дериватизированной серосодержащими группами, такие как nanoфибриллы сульфатированной или сульфонирующей целлюлозы.

В соответствии с другим предпочтительным частным вариантом осуществления изобретения анионно-модифицированная целлюлоза является целлюлозой, дериватизированной серосодержащими группами, более конкретно наночибриллами целлюлозы, дериватизированной серосодержащими группами. Таким образом, в настоящем контексте под "наночибриллами целлюлозы, дериватизированной серосодержащими группами" подразумеваются наночибриллы целлюлозы, дериватизированной анионно заряженными серосодержащими группами посредством реакции наночибрилл целлюлозы с соответствующим сульфатирующим агентом. Должно быть ясно, что наночибриллы целлюлозы, дериватизированной серосодержащими группами, при необходимости включают свободные кислотные и солевые формы. Наночибриллы целлюлозы, дериватизированной серосодержащими группами, могут быть получены посредством реакции сульфатирующего агента с гидроксильной группой наночибрилл целлюлозы для получения сернокислого эфира целлюлозы в соответствии с описанными процедурами (см., например, журнал "Cellulose" (1998) 5, 19-32, Dong, Revol and Gray).

Степень замещения анионно модифицированных групп на наночибриллах целлюлозы должна быть достаточно низкой, чтобы наночибриллы дериватизированной целлюлозы являлись, по существу, нерастворимыми в растворителе, применяемом в способах в соответствии с изобретением.

В соответствии с частными вариантами осуществления, наночибриллы анионно-модифицированной целлюлозы в соответствии с изобретением могут отличаться тем, что средняя степень замещения анионной группой составляет от приблизительно 0,001 до приблизительно 2. В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения, наночибриллы модифицированной целлюлозы имеют среднюю степень замещения анионной группой менее 1,0, предпочтительно менее 0,5, более предпочтительно менее 0,1. Метод электрофоретического светорассеяния (ELS - от англ. "Electrophoretic Light Scattering") (в котором происходит миграция взвешенных в жидкой среде заряженных частиц под воздействием приложенного извне электрического поля) был применен для определения уровня поверхностного заряда и, таким образом, степени замещения (DS - от англ. "Degree of Substitution") на поверхности частиц. Электрофоретическая подвижность ( $u_e$ ) определяется как отношение скорости миграции к напряженности электрического поля. Обычный эксперимент ELS включает разведение суспензии наночибрилл целлюлозы до уровня, при котором рассеяние от множества частиц является незначительным. Этого наиболее просто добиться путем центрифугирования большой порции суспензии для отделения частиц от жидкой среды и применения надосадочной жидкости в качестве разбавителя. Дзета-потенциал ( $z$ ) частиц может быть выведен из измеренной электрофоретической подвижности методом приближения Смолуховского (Delgado et al., Pure Appl. Chem., Vol. 77(10), 1753-2805, 2005).

Так, наночибриллы модифицированной целлюлозы в соответствии с настоящим изобретением обычно обладают электрофоретической подвижностью ( $u_e$ ) в диапазоне от  $-2 \times 10^{-8} < (u_e) < -6,5 \times 10^{-8} \text{ м}^2 \text{В}^{-1} \text{с}^{-1}$  (что дает, в приближении Смолуховского, дзета-потенциал ( $z$ ) в диапазоне от  $-25 < z < -85 \text{ мВ}$ , как косвенную характеристику величины поверхностного заряда).

В настоящем контексте под "средней степенью замещения анионной группой" подразумевается среднее число молей соответствующей анионной группы на моль глюкозного остатка в модифицированных наночибриллах. Таким образом, под средней степенью замещения, например, сульфатной группой, подразумевается среднее число молей сульфатных групп на моль глюкозного остатка в модифицированных наночибриллах.

Степень замещения можно определить методами, известными в данной области техники (см., например, журнал "Cellulose" (2010) 17, 427-435, Zhang K. et al., и процитированные в публикации ссылки).

Предпочтительно суспензию анионно-модифицированной целлюлозы (т.е. анионную суспензию целлюлозы) приготавливают в диспергирующей среде, в которой анионно-модифицированная целлюлоза является по существу нерастворимой. Под "по существу нерастворимой" подразумевается настолько малая степень растворимости, что она не влияет на наночибриллярную структуру целлюлозы. Ясно, что растворимость анионно-модифицированной целлюлозы зависит от степени замещения анионно заряженными группами. Под "диспергирующей средой" подразумевается жидкость, в которой диспергируется анионно заряженная или нейтральная целлюлоза, с добавками или без добавок. Примеры подходящей диспергирующей среды включают водные растворители, спирты, эфиры, кетоны, предпочтительно водные растворители, более предпочтительно воду. Под "водным растворителем" подразумевается растворитель, содержащий по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 80%, более предпочтительно по меньшей мере 90% и оптимально от 95 до 100% воды от массы растворителя. pH водного растворителя может составлять от 2 до 10, более предпочтительно от 4 до 8 и оптимально от 5,5 до 7,5 при 20°C.

Предпочтительно для этапа формирования суспензию анионно-модифицированной целлюлозы обеспечивают с интервалом концентрации от приблизительно 0,01% до приблизительно 100% (т.е.  $< 100\%$ ), более конкретно от приблизительно 0,01% до приблизительно 80%, предпочтительно от приблизительно 1,0 до 75%, более предпочтительно от приблизительно 1,0% до приблизительно 60%, более предпочтительно от приблизительно 5,0% до приблизительно 60%, наиболее предпочтительно от приблизительно 7,0% до приблизительно 60%.

При необходимости в суспензию наночибрилл анионно-модифицированной целлюлозы могут быть

внесены катионоактивные добавки для обеспечения латентной способности к сшиванию на этапе сушки.

В соответствии с частными вариантами осуществления изобретения под катионоактивной добавкой подразумевается молекулярное вещество, несущее по меньшей мере два положительных заряда, когда оно находится в растворе в протонном растворителе, предпочтительно в водном растворе, и имеет заданный pH диапазон. Предпочтительно катионоактивная добавка включает одновалентные или поливалентные органические катионоактивные вещества, включающие катионы металлов. Под "поливалентными катионами" подразумеваются катионы, заряд которых равен по меньшей мере 2 и которые включают предпочтительно двухвалентные катионы металлов, таких как цинк, магний, алюминий, кальций, медь и т.п.

Предпочтительно катионоактивная добавка является неорганическим катионоактивным веществом, заряд которого предпочтительно составляет от 2 до 4, таким как цинк, алюминий, кальций и магний, более предпочтительно цинк и алюминий.

Предпочтительно катионоактивный комплексообразующий агент содержит катионы металла или неорганическое катионоактивное вещество в концентрации от 0,1 до 10000 частей на миллион, более предпочтительно от 10 до 5000 частей на миллион.

Нейтральная целлюлоза предпочтительно является (нейтральными) нанофибриллами целлюлозы, выделенными путем применения химической или механической деструкции или сочетания обоих этих процессов к исходному материалу на основе целлюлозы, описанному выше. В соответствии с частными вариантами осуществления изобретения, нейтральные нанофибриллы целлюлозы могут быть получены путем описанного смешивания тонко измельченного исходного материала на основе целлюлозы с недеиватирующей минеральной кислотой, например, соляной кислотой, и варкой (например, нагреванием от приблизительно 20°C до приблизительно 100°C) полученной смеси в течение от 10 мин до 5 ч. Предпочтительно концентрация деиватирующей минеральной кислоты составляет от 0,1 до 90%, предпочтительно от 10 до 60%. Полученную смесь фильтруют и экстрагированный целлюлозный материал после предварительной сушки или без нее подвергают механическому сдвигу, например, при помощи шаровой мельницы или растирателя, для получения нейтральных нанофибрилл целлюлозы.

Нейтральные нанофибриллы целлюлозы отличаются тем, что имеют среднюю длину от 15 до 300 нм, предпочтительно от 50 до 200 нм. Их средняя толщина предпочтительно составляет от 3 до 300 нм, предпочтительно от 3 до 200 нм, более предпочтительно от 10 до 100 нм.

Для получения нейтральной суспензии целлюлозы нейтральная целлюлоза может быть затем взвешена в текучей среде, содержащей суспендирующий агент и диспергирующую среду (как описано выше). Подходящим суспендирующим агентом может быть натуральная камедь (например, аравийская камедь, трагакантовая камедь, гуаровая камедь, камедь бобов рожкового дерева, каррагенан), пектин, альгинат, производное целлюлозы (например, гидроксипропилметилцеллюлоза, метилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза), предпочтительно метилцеллюлоза (например, метилцеллюлоза, поставляемая компанией Dow Wolff Cellulosics под торговым наименованием Methocel). Подходящая диспергирующая среда может быть выбрана из водных растворителей, например, воды, или органических растворителей, например, метиленхлорида, метанола, пропанола и диметилсульфоксида и т.п.

Необязательные дополнительные технологические этапы включают, например, очистку и концентрирование волокон, полученных из нейтральной или анионно-модифицированной целлюлозы способами в соответствии с настоящим изобретением. Так, в соответствии с одним из вариантов осуществления, способы в соответствии с изобретением дополнительно включают этап очистки, такой как диафильтрация (например, при помощи оборудования, поставляемого компанией Memcon, Южная Африка, с применением керамических мембран, поставляемых компанией Atech Innovations, Германия), под которой подразумевается любая технология, в которой растворитель и малые растворенные молекулы, присутствующие в суспензии волокон, удаляют путем ультрафильтрации и заменяют другим растворителем и растворенными молекулами. Диафильтрацию можно применять для изменения pH, ионной силы, солевого состава, состава буферных веществ или других характеристик суспензии волокон. Если не указано иначе, термин "диафильтрация" охватывает как непрерывную, так и периодическую технологии. В соответствии с другим вариантом осуществления, способы в соответствии с настоящим изобретением дополнительно включают этап концентрирования, на котором повышают концентрацию взвешенных частиц в растворе. Этапы концентрирования можно осуществлять при помощи, например, двухшнекового экструдера с одним или более циклов вакуумной экстракции, компаундера LIST с вакуумной экстракцией, тонкопленочного испарителя (Filmtruder® от компании BUSS) и т.д.

В настоящем контексте под "высокой скоростью сдвига" подразумевается скорость сдвига, составляющая более чем приблизительно 1000 с<sup>-1</sup>, предпочтительно более чем 10000 с<sup>-1</sup>, более предпочтительно более чем 20000 с<sup>-1</sup> и наиболее предпочтительно более чем от 100000 с<sup>-1</sup> до приблизительно 10<sup>6</sup> с<sup>-1</sup> (в противоположность процессу с низкой скоростью сдвига, например гомогенизации). Этот этап обеспечивает разбивание выровненной фазы (т.е. хиральной нематической фазы) и непосредственно после него освобожденные нанофибриллы целлюлозы подвергают протяженному полю течения, т.е. этапу формирования, во избежание повторного выравнивания нанофибрилл в выровненную фазу. Так, в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения этот этап осуществляют непосредственно перед этапом формо-

вания. В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения этот этап осуществляют рядом с фильерой и после всех этапов концентрирования и очистки. Необходимые условия высокой скорости сдвига получают, применяя, например, последовательность из одной или более металлокерамических пластин с размером пор от 1 до 50 мкм, предпочтительно от 5 до 25 мкм. При необходимости возможно применение пластин с порами разного размера, размещенных послойно. Альтернативно возможно применение механического дроссельного устройства, такого как экструзионная головка с "нулевой" длиной, имеющая отверстия диаметром от 10 до 1000 мкм, более предпочтительно от 20 до 200 мкм.

Непосредственно перед экструдированием нейтральную или анионную суспензию целлюлозы нагревают, способствуя удалению воды в зонах сушки. Температура геля на входе в фильеру предпочтительно составляет от 25 до 99°C, более предпочтительно от 70 до 95°C.

Формование осуществляют путем экструдирования нейтральной или анионной суспензии целлюлозы через фильеру в нагретую зону сушки. Размер отверстий фильеры предпочтительно составляет от 40 до 250 мкм, предпочтительно от 60 до 120 мкм. Обычно фильеры могут иметь от 1 до 50000 отверстий. Нейтральную или анионную суспензию целлюлозы экструдировать через воздушный зазор, содержащий одну или более нагретых зон сушки, причем температура в этих зонах сушки предпочтительно составляет от 75 до 600°C, более предпочтительно от 100 до 500°C. В соответствии с частными вариантами осуществления изобретения, применяемый коэффициент вытяжки составляет вплоть до от 1 до 300%, но предпочтительно от 1 до 9% (для предотвращения поперечного перемещения элементарных нитей в зоне сушки).

В соответствии с другими вариантами осуществления изобретения, в одной или более указанных нагретых зонах сушки могут быть применены этапы продувки при помощи воздушного шара и/или удаления воздуха, способствующие удалению воды. Воздух, выдуваемый на сохнувшие волокна, предпочтительно является нагретым и полностью осушенным воздухом, предпочтительно при температурах более 100°C, предпочтительно от 100 до 600°C, и с содержанием воды менее чем 50 г/л воздуха, более предпочтительно менее чем 5 г/л, наиболее предпочтительно от 0,01 до 5 г/л. В соответствии с другими вариантами осуществления изобретения, волокна, полученные из нейтральной или анионно-модифицированной целлюлозы, подвергают одному или более этапам промывки после сушки для удаления остаточных солей и/или диспергирующей среды и т.д., применяемых для приготовления суспензии.

Обычно один или более этапов промывки включают применение прижимного ролика на выходе из зон сушки, который переносит волокно через последовательность этапов промывки горячей водой до достижения приемлемых уровней удаления нецеллюлозных остатков.

В соответствии с другими вариантами осуществления изобретения, могут быть включены необязательный этап промывки кислотой или необязательный этап промывки щелочью, или необязательный этап выпаривания, способствующие удалению остатков.

Предпочтительно температура этапов промывки составляет от 15 до 98°C, более предпочтительно от 70 до 90°C. Обычно на этапах промывки поддерживают напряжение растяжения, достаточное для предотвращения значительного избыточного провисания элементарных нитей в осадительной ванне.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения, полученные волокна сушат обычным способом, известным в данной области техники, например, при помощи горячей барабанной сушилки, конвейерной ленточной сушилки, инфракрасных нагревателей и т.п. Обычно этот процесс может осуществляться под напряжением растяжения.

Под "напряжением растяжения" в настоящем контексте подразумевается напряжение растяжения, применяемое в процессе одного или более этапов промывки и одного или более этапов сушки в способе в соответствии с настоящим изобретением, и обычно поддерживаемое на уровне от 0,05 до 0,35, предпочтительно от 0,05 до 0,25 г/денье (т.е. от 0,45 до 3,15, предпочтительно от 0,45 до 2,25 г/текс, соответственно).

В соответствии с другими вариантами осуществления изобретения, высушенное волокно может быть собрано на бобинодержатели или катушки и промыто в автономном режиме обычным способом, применяемым в текстильной промышленности в отношении целлюлозного волокна.

#### **Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения**

Ниже настоящее изобретение будет проиллюстрировано конкретными примерами. Однако эти примеры не следует рассматривать как ограничивающие объем и сущность изобретения в соответствии с приведенным выше описанием и прилагаемой формулой изобретения.

#### **Методы**

Электрофоретическую подвижность нанопибрилл, полученных в виде водной дисперсии после возможной очистки описанными выше способами, измеряли анализатором Zetasizer Nano ZS от компании Malvern Instruments Ltd. при 20°C. Сначала измеряли pH и проводимость образца. Затем аликвоту 20 мл этой водной дисперсии центрифугировали в течение 14 ч при 10000 об/мин, чтобы отделить диспергирующую среду для применения в качестве разбавителя. В сохраненную надосадочную жидкость добавляли малую аликвоту исходного образца (примерно 0,1 мл), и систему тщательно гомогенизировали при помощи ультразвукового зонда. Затем осуществляли контрольную проверку pH и проводимости образца, чтобы подтвердить, что при разбавлении была поддержана ионная среда. Затем разбавленный об-

разец впрыскивали в электрофоретическую ячейку в виде полистирольной U-образной трубки в соответствии с инструкциями поставщика и обеспечивали достижение термического равновесия в инструменте. В процессе сбора данных пять процессов, содержащих по пять подпроцессов каждый, усредняли и регистрировали среднюю электрофоретическую подвижность и дзета-потенциал (оцененные, как уже было сказано, в приближении Смолуховского).

#### Пример 1.

Суспензию нанопибрилл целлюлозы, дериватизированной для придания отрицательного заряда, нагревали до 90°C и экструдировали через стопку пористых металлокерамических пластин, содержащую одну пластину толщиной 25 мкм, затем одну пластину толщиной 5 мкм и третью пластину, ближайшую к фильере, толщиной 25 мкм. Затем суспензию нанопибрилл анионно-модифицированной целлюлозы экструдировали через фильеру с диаметром выходного отверстия 80 мкм в первую зону воздушного зазора, имеющую длину 80 см, которую нагревали до 400°C. Для предотвращения перемещения нанопибрилл степень вытяжки составила 5%. В конце этой зоны был помещен перфорированный патрон круглого сечения для размещения элементарных нитей и продувки воздухом, имеющим температуру 200°C и содержание воды 2 г/л, со скоростью 2 м/с и под нисходящим углом в 45° от перпендикуляра к элементарным нитям по мере их прохождения сверху вниз через устройство. Вторую зону сушки, длиной 100 см, нагревали до 250°C, после чего высушенное волокно собирали через прижимной ролик и переносили в систему промывных ванн, содержащую три ванны, разделенные валами в форме трилистников. Температуру промывной воды поддерживали на уровне 95°C. После промывки волокна повторно высушивали способами, известными из предшествующего уровня техники (такими как применение горячей барабанной сушилки, конвейерной ленточной сушилки, инфракрасных нагревателей и т.п.). Предел прочности при растяжении полученного волокна составлял по меньшей мере 100 сН/текс.

#### Пример 2.

Нанопибриллы целлюлозы, экстрагированные при помощи соляной кислоты и затем механического измельчения, были взвешены путем смешивания в 2% растворе метилцеллюлозы Methocel от компании Dow Wolff Cellulosics, имеющем среднечисленную молекулярную массу 220000 и вязкость раствора 75000 мП·с (измеренную в 2% растворе при температуре 20°C при помощи вискозиметра Ubbelohde). Содержание твердой фазы целлюлозы составляло 25% в массовом отношении. Нейтральную суспензию нанопибрилл при 30°C экструдировали через экструзионную головку с "нулевой" длиной с диаметром отверстия 100 мкм и затем непосредственно в фильеру с диаметром выходного отверстия 80 мкм в нагретую зону длиной 50 см с температурой 200°C. Вторая зона сушки длиной 100 см находилась непосредственно под первой и была нагрета до 250°C, после прохождения этой зоны высушенные волокна собирали через прижимной ролик и переносили в систему промывных ванн, содержащую три ванны, разделенные валами в форме трилистника. Температуру промывной воды поддерживали на уровне 95°C. После промывки волокна снова высушивали обычным способом (как указано выше).

#### Пример 3.

Суспензию анионных нанопибрилл целлюлозы приготавливали способом, приведенном в журнале "Cellulose" (1998) 5, 19-32. Эту суспензию очищали и частично концентрировали при помощи диафильтрационной установки от компании Memcon и керамической мембраны от компании Atech Innovation. Затем суспензию концентрировали до содержания твердой фазы 30% в массовом отношении целлюлозы в водном растворителе. В процессе концентрации 100 частей на миллион сульфата цинка (от целлюлозы) добавляли при смешивании. Полученную концентрированную суспензию нанопибрилл целлюлозы, нагретую до 90°C, экструдировали через устройство высокой скорости сдвига, соединенное непосредственно с фильерой, имеющей выходное отверстие диаметром 100 мкм. Остальную часть процесса формования осуществляли как описано в примере 1 (см. выше).

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ формования нейтральной или анионно-модифицированной целлюлозы, включающий следующие этапы:

- (a) приготовление нейтральной или анионной суспензии целлюлозы из нейтральной или анионно-модифицированной целлюлозы в диспергирующей среде;
- (b) воздействие на нейтральную или анионную суспензию целлюлозы сдвига при скорости сдвига более 1000 с<sup>-1</sup>;
- (c) формование путем экструдирования нейтральной или анионной целлюлозной суспензии через воздушный зазор, содержащий по меньшей мере одну нагретую зону, для получения штапельных волокон,
- (d) осуществление по меньшей мере одного этапа промывки штапельных волокон и
- (e) отделение штапельных волокон после по меньшей мере одного этапа промывки.

2. Способ по п.1, в котором нейтральная или анионно-модифицированная целлюлоза представлена, по существу, в виде нейтральных или анионных нанопибрилл целлюлозы.

3. Способ по п.1 или 2, в котором анионные нанопибриллы целлюлозы получают из материала на

основе целлюлозы, содержащего наночибриллы, посредством применения химических, термомеханических, химикотермомеханических процессов или их комбинации, предпочтительно химических методов варки и экстракции.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором нейтральные наночибриллы целлюлозы получают путем (i) смешивания содержащего наночибриллы тонко измельченного материала на основе целлюлозы с недериватирующей минеральной кислотой для получения смеси, (ii) фильтрации полученной смеси для получения промежуточного целлюлозного материала и (iii) воздействия на этот целлюлозный материал механического сдвига для получения нейтральных наночибрилл целлюлозы.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором анионно-модифицированная целлюлоза замещена группами, несущими отрицательный заряд, такими как серосодержащие группы, например сульфаты, сульфонаты, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, карбоксильные группы, фосфорсодержащие группы, например фосфаты, фосфонаты, нитрогруппы или подобные им, или их комбинации.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором анионно-модифицированная целлюлоза имеет степень замещения менее 0,5.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором анионную суспензию целлюлозы получают путем суспендирования анионно-модифицированной целлюлозы в диспергирующей среде, в которой анионно-модифицированная целлюлоза, по существу, нерастворима.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором нейтральную суспензию целлюлозы получают путем диспергирования нейтральной целлюлозы в текучей среде, содержащей суспендирующий агент и диспергирующую среду.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором по меньшей мере одна зона сушки имеет температуру от 75 до 600°C.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором степень вытяжки составляет от 1 до 9%.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором штапельные волокна, полученные на этапе (с), подвергают этапу продувки при помощи воздушного шабера и/или удаления воздуха.

12. Волокно, полученное способом по любому из предшествующих пунктов.

13. Композиция бумаги или картона, содержащая волокно по п.12.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2

---