



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105209685 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201480027790. 0

代理人 王颖 江磊

(22) 申请日 2014. 05. 15

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

D21H 11/18(2006. 01)

20135521 2013. 05. 15 FI

D21H 23/16(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 11. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/FI2014/050367 2014. 05. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/184442 EN 2014. 11. 20

(71) 申请人 芬欧汇川集团

地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 I·卡扬托 T·蒂耶维瑞

J·坦帕尔

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

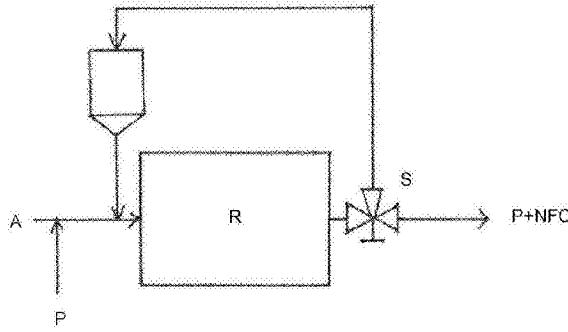
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

制备纳米原纤纤维素的方法和制备纸产品的
方法

(57) 摘要

一种制备纳米原纤纤维素的方法，所述方法包括：将阴离子化或阳离子化的纤维素纤维(A)和纤维素纸浆(P)混合形成混合物，该混合物以干重计含有至少1重量%但低于90重量%的纤维素纸浆，以及将所述混合物经过精制机阶段(R)，在该阶段中将所述阴离子化或阳离子化的纤维素纤维至少部分减小至纳米原纤纤维素，所述纤维素纸浆作为辅助纸浆，以及从精制阶段得到纳米原纤纤维素和纤维素纸浆的混合物(P+NFC)。通过将所述混合物加入到基础纸浆中可将所述混合物用于造纸。



1. 一种制备纳米原纤纤维素的方法,所述方法包括:

将阴离子化或阳离子化的纤维素纤维和纤维素纸浆混合形成混合物,该混合物以干重计含有至少 1 重量%但低于 90 重量%的纤维素纸浆,以及

将所述混合物经过精制机阶段,在该阶段中将所述阴离子化或阳离子化的纤维素纤维至少部分减小至纳米原纤纤维素,所述纤维素纸浆作为辅助纸浆,以及

从精制阶段得到纳米原纤纤维素和纤维素纸浆的混合物。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述阴离子化的纤维的量高于 10 重量%且最高为 60 重量%,优选高于 10 重量%且最高为 50 重量%,最优选为 15-50 重量%。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于,在所述精制阶段中,阴离子化或阳离子化的纤维素纤维和纤维素纸浆的混合物多次通过精制机。

4. 如权利要求 1、2 或 3 中任一项所述的方法,其特征在于,所述阴离子化的纤维素是含有羧酸酯基的氧化纤维素或羧甲基化的纤维素。

5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其特征在于,所述纤维素纸浆包含化学纸浆。

6. 如权利要求 1-5 中任一项所述的方法,其特征在于,所述精制阶段之后,将纳米原纤纤维素和纤维素纸浆的混合物与额外纸浆混合。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于,将所述纳米原纤纤维素和纤维素纸浆的混合物供应到额外纸浆的料流中。

8. 如权利要求 6 或 7 所述的方法,其特征在于,由额外纸浆与纳米原纤纤维素和纤维素纸浆的混合物的组合制备纸产品。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,采用的纤维素纤维是阴离子化的纤维素纤维。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,在打浆步骤前,将所述纳米原纤纤维素和纤维素纸浆的混合物供应到额外纸浆的料流中。

11. 如权利要求 8、9 或 10 中任一项所述的方法,其特征在于,将所述纳米原纤纤维素和纤维素纸浆的混合物以一定比例供应到额外纸浆的料流中,所述比例使得得到纳米原纤纤维素的量为制备纸的配料的 0.1-5.0%,更优选为 0.3-4%,最优选为 0.5-2% (干重)。

12. 使用根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法制备的纳米原纤纤维素和纤维素纸浆的混合物来制造纸产品。

13. 使用根据权利要求 1-5 中任一项所述的方法制备的纳米原纤纤维素和纤维素纸浆的混合物作为中间产品,以通过将所述中间产品与其它组分混合来制备最终产品。

制备纳米原纤纤维素的方法和制备纸产品的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制备纳米原纤纤维素的方法。本发明还涉及制备纸产品的方法。

背景技术

[0002] 作为一种丰富的天然原料，纤维素是一种由几百至上万个相连的 D- 葡萄糖单元的线性链组成的多糖。纤维素纤维可用精制机或研磨机精制以生产纳米原纤纤维素材料。通常，纳米原纤纤维素材料的生产需要大量用于将纤维机械崩解至原纤尺寸的能量。因此，在所述材料的生产中可能存在效率问题。

[0003] 已知在造纸过程中通过将纳米原纤纤维素用作添加剂加入到水性配料中，可通过脱水和干燥由所述水性配料制备纸。当纳米原纤纤维素将在制备纸产品的配料中使用时，纳米原纤纤维素的制备是高要求的，在造纸厂中需要特殊设备。

发明内容

[0004] 本发明公开了一种用于制备含有原纤纤维素的纸浆的方法。此外，本发明公开了一种用于制备含有纳米原纤纤维素的纸产品的方法。

[0005] 阴离子化或阳离子化的纤维素纤维与纤维素纸浆一起精制，两者比例是纤维素纸浆用作辅助纸浆，所述阴离子化或阳离子化的纤维素纤维在通过精制将机械能带至混合物的过程中至少部分被崩解成纳米原纤纤维素。所述纤维素纸浆可是机械纸浆或化学纸浆或它们的混合物。当制备用于造纸的配料时，将得到的已经过精制阶段的纳米原纤纤维素和纤维素纸浆的混合物加入到其它造纸纤维中。

[0006] 所述方法包括制备阴离子化或阳离子化的纤维素纤维和纤维素纸浆的混合物，通过使用能量精制所述混合物的精制阶段（所述精制阶段将阴离子化或阳离子化的纤维素纤维至少部分崩解成纳米原纤纤维素的尺寸），以及混合阶段（在所述混合阶段中，所述混合物与配料的其它纤维组分混合，所述配料用于制备纸产品）。

[0007] 在精制阶段中，可使用造纸厂可用于精制的设备。阴离子化或阳离子化的纤维素纤维和辅助纸浆的混合物可多次通过精制机，直到阴离子化或阳离子化的纤维素纤维减小到所需程度的原纤尺寸，得到纳米原纤纤维素和纸浆纤维的混合物，所述纸浆纤维也被精制但没有减小至原纤尺寸。阴离子化或阳离子化的纤维的崩解是基于由于在纤维素中存在离子（阴离子或阳离子）基团而导致的纤维内部强度的减弱，使得通过机械能的效应从纤维结构中释放原纤，同时纸浆保持为纤维。

[0008] 在精制阶段，以干重计，辅助纸浆使用的比例为纸浆（阴离子化或阳离子化的纤维 + 辅助纸浆）总重量的至少 1 重量% 并少于 90 重量%。以干重计，在纸浆的总重量中阴离子化的纤维的量优选大于 10 重量% 并最多为 60 重量%，更优选为最多 50 重量%，最优选为 15–50 重量%。

[0009] 所述辅助纸浆通过稳定精制机表面之间的混合物来帮助控制精制过程，因为阴离子化的纤维素纤维逐渐转变成在精制机的高剪切力下没有强度的纳米原纤纤维素的凝胶。

出乎意料的是,作为由于纳米原纤纤维素的形成而进行的凝胶过程,当使用的精制能增加(累积计算)时,精制表面间的间隙(叶片间隙(blade gap))可以增加。

[0010] 通常,在精制阶段将比能耗(SEC)为300–1500kWh/t纸浆(kWh/t pulp)应用于阴离子化或阳离子化的纤维素纤维和辅助纸浆的混合物。优选地,SEC不高于1000kWh/t纸浆。最优先地,SEC为500–800kWh/t纸浆。

[0011] 所述精制机可以是常用于纸浆精制(打浆)以得到所需打浆度的设备,例如盘形精制机、双盘精制机、锥形精制机或圆筒形精制机。

[0012] 精制阶段之后,将纳米原纤纤维素和纤维素纸浆(辅助纸浆)的混合物与用于制备用于造纸的配料的另外的纸浆(基础纸浆)混合。纳米原纤纤维素与辅助纸浆的混合物可组成添加的纤维组分,所述添加的纤维组分的量少于组成纸张的主要纤维组分的基础纸浆的量。可以一定比例加入添加的纤维组分,以获得纳米原纤纤维素的量为制备的配料的0.1–5.0%,更优先为0.3–4%,最优先为0.5–2%(干重)。0.5–1%的量通常已经足够满足NFC的效果。所述量由全部配料计算,包括纤维组分(纤维和纳米原纤纤维素)、可能的填料和可能的其它添加剂。当NFC和辅助纸浆的混合物用于制备配料(用于制造纸产品)时,由于配料中的其它添加剂,NFC优先为阴离子,即采用阴离子化的纤维素纤维与辅助纸浆一起精制。

[0013] 在造纸厂中,在造纸机前的任何合适的位置,优选在造纸机进料系统中稀释纸浆前,将从精制阶段得到的纳米原纤纤维素与辅助纸浆的混合物输送到基础纸浆流中。可在基础纸浆的打浆过程前将所述混合物输送至基础纸浆中,以在合适的混合槽中,将所述混合物与基础纸浆在打浆过程中或在打浆过程后混合。

[0014] 至于辅助纸浆和基础纸浆,所有适用于纸产品制造的纸浆级别都可使用。辅助纸浆和基础纸浆可具有相同的组成(例如从常见纸浆源得到)或者它们可以是不同的。可使用机械纸浆和/或化学纸浆。与阴离子化的纤维素纤维(其是纳米原纤纤维素的原材料)不同的是,在这些纸浆级别的纤维素是化学未改性的。

[0015] 本文中的纸产品是指纸和纸板。相应的表述造纸机和造纸厂也可解释为造板机和造板厂。本发明适用于在广泛的基础重量范围内制造各种级别纸浆。

[0016] 所述方法提供了一种制造纳米原纤纤维素并将其通过增加的生产效率混合入纸配料中的方法。造纸厂中精制机的空闲产能可在造纸厂中通过足够次数地通过设备的精制间隙的重复精制,用于连续或间歇制造纳米原纤纤维素。这样的纳米原纤纤维素可提供具有新功能性质的纸产品。此外,由于本发明,可得到低能耗的简单的纳米原纤纤维素制造工艺。生产的包含原纤纤维素的纸浆可用作例如纸产品的强度添加剂。

[0017] 阴离子化的纤维素纤维是纤维素被化学改性的纸浆纤维,从而纤维素分子含有主要在C6碳上的阴离子基团。所述改性可采用合适的氧源(氧化剂)在N-氧基介导的纤维素氧化中催化得到,已知的一个氧化的例子是“TEMPO”催化剂。所述催化氧化在纤维素中产生了羧酸酯基。所述改性也可通过羧甲基化进行化学改性,所述羧甲基化在纤维素中形成了羧甲基。在这两种情况下,纤维素的阴离子基团减弱了纤维素纤维的内部键,这对通过机械能从纤维中释放原纤做出了贡献。原纤释放的敏感性可通过转化率或“负载(charge)”(通常用“毫摩尔阴离子基团/克纸浆”表述)来调节。纤维素的负载的增加也带来纤维素原纤负载的增加,因此纤维素纤维的原纤之间的排斥力增加。

[0018] 当在纸浆纤维中的纤维素被化学改性时,可得到上述相同的效应,因此所述纤维素分子含有阳离子基团。所述阳离子化可被例如与纤维素分子连接的季铵基团影响。

[0019] 因为纳米原纤纤维素的生产过程可以整合到造纸厂的浆料制备系统中利用现有的精制设备的产能,所述方法可大大简化纳米原纤纤维素使用的启动阶段,因为可避免一些大的投资,例如特殊纳米原纤纤维素生产机器以及处理和运输纳米原纤纤维素凝胶设备的安装。

附图说明

[0020] 在下文中,通过附图说明本发明,其中

[0021] 图 1 显示了根据一个实施方式的方法,

[0022] 图 2 显示了根据另一个实施方式的方法,

[0023] 图 3 显示了在造纸过程中将纳米原纤纤维素与基础纸浆混合,以及

[0024] 图 4a-4d 是各种混合物的显微图像。

优选实施方式的详细描述

[0026] 在本文中,如果没有另外说明,所有的百分数是以干重计。

[0027] 在本文中,所有显示的结果和进行的计算,当它们与纸浆的量相关时,都以干燥的纸浆为基准得到的。

[0028] 在本文中,术语“纤维组分”或“纤维材料”是以纤维形式存在的材料和衍生自纤维的材料(例如原纤)的常用名称。

[0029] 纤维素是可再生的天然聚合物,其可转化成很多化学衍生物。衍生化多是通过聚合物的 β -D- 吡喃葡萄糖单元中的羟基的化学反应发生。通过化学衍生作用,与原始化学形式相比,衍生后的化合物能在保持聚合结构的同时改变纤维素的性质。

[0030] 在精制阶段中用作辅助纸浆的纤维素纸浆和基础纸浆都可源自可用于化学和 / 或机械处理过的纤维素纤维(分别被称为“化学纸浆”和“机械纸浆”)的生产的任何纤维素原材料源。所述原料可以基于任何含纤维素的植物材料。所述植物材料可以是木材。木材可以来自软木树,如云杉、松树、冷杉、落叶松、花旗松或铁杉,或来自硬木树如桦树、白杨、杨树、桤木、桉树或金合欢,或者来自软木和硬木的混合物。非木材材料可以来自农业残料、草或来自棉花、玉米、小麦、燕麦、黑麦、大麦、稻、亚麻、大麻、马尼拉麻、剑麻、黄麻、苎麻、洋麻、甘蔗渣、竹或芦苇的其它植物物质,如秸秆、叶子、树皮、种子、壳、花、蔬菜或果实。

[0031] 术语“化学(纤维素)纸浆”表示通过化学制浆法从任意纤维素原料或任意纤维素原料的组合分离的纤维素纤维。因此,从纤维素原料中去除至少大部分的木质素。化学纸浆优选是硫酸盐木纸浆。在一个例子中,所述化学纸浆是从软木和 / 或硬木中分离。使用的化学纸浆可以是未漂白的或漂白的。一般纤维的直径在 15-25 微米之间变化,长度超过 500 微米,但本发明不限于这些参数。

[0032] 术语“机械(纤维素)纸浆”表示通过机械制浆法从任意纤维素原料分离的纤维素纤维。在机械制浆法之前可以进行化学预处理,产生化学机械纸浆。

[0033] 本发明中使用的辅助纸浆可以是用于造纸的任何纸浆。所述辅助纸浆可包括机械处理和 / 或化学处理和 / 或化学机械处理的纤维素纤维,或再生的纤维。因此,所述辅助纸浆可包含化学纤维素纸浆(硬木或软木化学纸浆)、或机械纸浆、化学机械纸浆、再生的纸

浆,或它们的任意混合物。

[0034] 当所述辅助纸浆与阴离子化的纤维素纤维一起精制并且将得到的混合物与基础纸浆和其它例如填料的组分混合时,得到了水性纤维悬浮液形式的用于造纸的配料,所述配料在造纸机中脱水并干燥。所述配料的组分会变成纸的组分,并将纳米原纤纤维素完全混合在纸(由辅助纸浆和基础纸浆组成)的结构纤维中和在可能的填料中的纸结构内。与同样组成但不含纳米原纤纤维素的纸相比,所述纳米原纤纤维素改善了连接强度性能,改善了湿网抗张指数并降低了纸产品的空气渗透性。

[0035] 可以在含机械纸浆的纸(例如印刷纸)中使用纳米原纤纤维素。例如,可以在轻磅涂布(LWC)纸或超级压光(SC)纸中使用所述方法。所述方法适宜用于高化学纸浆份额的纸品中,即用于化学纸浆含量高于机械纸浆的纸中。在一个实施方式中,在本发明采用的纤维素纤维干重的至少80%,更优选至少90%,最优选至少95%来自化学纸浆。

[0036] 术语“纳米原纤纤维素”是指从纤维素原料中衍生的分离的纤维素微原纤或微原纤束的集合。纳米原纤纤维素(NFC)有几个广泛使用的同义词,例如:纳米原纤化的纤维素、纳米纤维素、微原纤纤维素、纤维素纳米纤维、纳米级原纤化的纤维素、微原纤化的纤维素(MFC)或纤维素微原纤。本申请所述的原纤纤维素是与所谓的纤维素须(cellulose whisker)不同的材料,纤维素须也被称为:纤维素纳米须、纤维素纳米晶体、纤维素纳米棒、棒状纤维素微晶或纤维素纳米线。在一些情况下对这两种材料使用类似的术语,例如Kuthcarlapati等(金属材料和工艺(Metals Materials and Processes)20(3):307-314,2008)中研究的材料称为“纤维素纳米纤维”,但该术语很明显表示纤维素纳米须。通常这些材料不像原纤维纤维素那样具有沿原纤结构的无定形段,这会造成更高刚性的结构。纤维素须的长度也短于原纤维纤维素。

[0037] 优选通过纤维素的伯羟基被杂环硝酰基化合物催化氧化的反应来进行纤维素纤维(优选化学纸浆)的阴离子化。也能够使用已知在纤维素的葡萄糖单元的C-6碳上的羟基的氧化中具有选择性的其他杂环硝酰基化合物。

[0038] 阴离子化的纤维素纤维的负载(氧化水平)优选为0.5-1.2,例如0.9-1.1毫摩尔COOH/克纸浆。当阴离子化的纤维素用于纸产品时,所述负载还可以更低,为0.6-0.8毫摩尔COOH/克纸浆。

[0039] 术语“纤维素的氧化”是指将羟基(纤维素中的)氧化成醛基和/或羧基。虽然在一些应用中,羟基优选被氧化成羧基,即氧化完成,但如果所述阴离子化的纤维素将被用于纸产品时,所述纤维素优选地还包含氧化得到的醛基。在精制机中精制步骤后,除羧基外,NFC还因此含有醛基。所述醛基在纸产品的制造过程中对湿强度有益。“催化氧化”是指N-硝酰基介导的(如“TEMPO”介导的)羟基氧化。术语“TEMPO”是指“TEMPO”化学物,即2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧基自由基,其在纤维素的氧化中是常用催化剂。

[0040] 通过硝酰基介导的(例如“TEMPO”介导的)氧化的纤维素纤维的催化氧化产生纤维,纤维素的一些羟基被氧化成羧基,以及如上所述,如果所述氧化没有进行完全,纤维素的羟基被不完全地氧化成醛基。术语“阴离子化的纤维素纤维”是指含有至少90重量%(干重)纤维素材料的材料,更优选所述材料由纤维素材料组成,在所述纤维素材料中通过纤维素羟基的N-硝酰基介导的(例如“TEMPO”介导的)氧化来氧化纤维素。

[0041] 因此,为了生产阴离子化的纤维素纤维,可由软木和/或硬木制得的化学纸浆在

催化氧化（例如 N- 硝酰基介导的氧化）下氧化。所述阴离子化的纤维素纤维具有高阴离子负载，因此所述阴离子化的纤维素纤维在剪切力下相对易于崩解为原纤。

[0042] 纤维素纤维（优选为化学纸浆）的阴离子化也可通过羧甲基化实施，这是一种化学处理方法。羧甲基化的纤维素纤维在纤维素分子中含有羧甲基 (CM)，由于纤维素减弱的内部键，所述纤维可在剪切力下以与氧化的纤维素同样的方式被崩解成原纤。羧甲基化的纤维素的改性程度可通过负载表征，其负载优选为 0.5–1.2 毫摩尔 CM 基团 / 克纸浆。

[0043] 因此，术语“阴离子化的纤维素纤维”也可指含有至少 90 重量%（干重）纤维素材料的材料，更优选地，所述材料由纤维素材料组成，在该纤维素材料中纤维素在纤维素的羟基处被羧甲基化。可由软木和 / 或硬木制得的化学纸浆可在化学处理中被羧甲基化，以产生阴离子化的纤维素纤维。

[0044] 根据图 1，将阴离子化的纤维素纤维 A 和辅助纸浆 P 输送到精制机 R 的进料口，所述精制机可以是上文所述的任何类型。辅助纸浆和阴离子化的纤维的混合物通过中间储存罐从精制机的出口到进口持续循环，同时将新鲜的混合物持续供应到进口。辅助纸浆和阴离子化的纤维的混合物的预定部分，通过在精制机 R 的出口之后的分离器 S 持续从循环中退出，所述预定部分进一步被输送到造纸工序中。选择所述的部分以使得阴离子化的纤维会在通过精制机的循环的同时得到足够的打浆程度。分离器 S 可以是简单定向阀，在该定向阀中可设定所述部分，从而所述混合物以所需的通过次数循环。辅助纸浆和纳米原纤纤维素的混合物 (P+NFC) 离开分离器 S。

[0045] 在图 2 中，将阴离子化的纤维素纤维和辅助纸浆输送到上述精制机中。该过程以间歇方式操作，即所述混合物通过精制机以足够的通过次数循环而达到所需的打浆程度，随后将所述混合物传送到中间储存罐中，所述中间储存罐的内容物被持续供应到造纸工序 PM 中。

[0046] 图 1 和图 2 的排列中，所述中间储存罐并不是必须的，所述混合物可直接循环至精制机的进口。

[0047] 图 3 中，显示了在造纸机前向基础纸浆中加入纳米原纤纤维素。将如图 1 或 2 所示得到的或以其它任何方法得到的纳米原纤纤维素和辅助纸浆的混合物 P+NFC，在基础纸浆的打浆步骤（精制机 R）前，持续输送到基础纸浆 BP 的料流中。在这个步骤中，辅助纸浆和纳米原纤纤维素在基础纸浆 BP 中变得分散良好，从而其存在于由配料制得的纸的结构中。或者，也可将纳米原纤纤维素和辅助纸浆的混合物在精制机后供应到基础纸浆中。这种情况下，可将所述混合物以合适混合安排例如在混合槽中，加入到基础纸浆中。

[0048] 也可将其它添加剂，例如填料和 / 或阳离子聚电解质，例如阳离子淀粉，加入到所述配料中。

[0049] 将阴离子化的纤维素纤维和辅助纸浆的混合物以相对稀的水性悬浮液的形式进行精制，所述水性悬浮液优选的稠度为 1–10%，优选 2–6%，这样的稠度是 LC 精制的典型值。优选地，将已进行了精制阶段的混合物以相同的稠度供应到基础纸浆中。

[0050] 也可在 HC 精制机中以更高的稠度精制所述混合物。所述辅助纸浆可以是 TMP 废料。因此，所述精制可以 TMP 废料精制的形式进行，例如 25–45% 的稠度进行，这样的稠度常用于精制 TMP 废料。精制后可将 NFC 和 TMP 的混合物在其与基础纸浆混合之前稀释。

[0051] 制备的纸配料中纳米原纤纤维素的量优选为制备的配料干重的 0.1–5.0%，更优

选 0.3–4%，最优选 0.5–2%。通常所述量在 0.5–1.0% 的范围内已经足够。所述量由全部配料计算，包括纤维和其它组分，例如可能的填料。

[0052] 优选地，在纳米原纤纤维素和辅助纸浆供应前，将阳离子聚电解质，例如淀粉，加入到基础纸浆中。阳离子聚电解质可以是用于造纸的任何滞留聚合物或强度聚合物，例如阳离子淀粉、阳离子聚丙烯酰胺 (CPAM) 或聚二甲基二烯丙基氯化铵 (PDADMAC)。同样也可以使用不同聚电解质的组合。优选地，所述阳离子聚电解质是阳离子淀粉 (CS)。所述阳离子聚电解质以配料中的纤维的干重的 0.01–5%，优选约 0.10–1.00% (干重) 的量加入。

[0053] 在用阴离子化的纤维素纤维和辅助纸浆的混合物进行的精制测试中，所述阴离子化的纤维素纤维是“TEMPO”– 氧化的纤维，所述辅助纸浆是硬木 (桦木) 化学纸浆。辅助纸浆和阴离子化的纤维素纤维使用的比例为 80/20 和 67/33 (w/w)，即在混合物中辅助纸浆的量更大。参考的是纯辅助纸浆。使用的精制机是锥形精制机 (Voith LR1 实验室精制机，其能很好地模拟造纸厂的精制工艺)，在该精制机中重复精制几次同样的材料。所述精制机叶片具有凹槽和杆 (刀片边缘)。

[0054] 精制工序是自动的。通过精制机的质量流以及精制机的功率被设置成恒定的，通过功率控制在精制过程中调节叶片间隙。注意到，已经获得一定累积的精制能量后 (足够次数通过精制机后)，叶片间隙开始增加 (叶片的距离增加)。在精制阶段开始时，所述辅助纸浆帮助保持叶片间隙，并且即使由于通过次数的增加，处理过程中叶片间隙增加了，所述精制功率几乎保持相同。这在参考纸浆中不能发现，所述参考纸浆用增加的叶片间隙精制。通过将辅助纸浆和阴离子化或阳离子化的纤维素纤维的混合物精制，由于精制工序趋向于目标能量消耗 (这是唯一的)，叶片接触的风险减小。

[0055] 可使用精制机的叶片模式 (例如在相背的叶片中凹槽和杆的形式和宽度) 来进一步改善精制工序。也可通过控制与叶片模式有关的混合物料流来改善结果。

[0056] 下文更详细地描述了精制测试。

[0057] 所述实验室精制机配有原纤化锥形板，杆宽 3mm，凹槽宽 5mm，切割角度为 60°，转速为 3000rpm 时切割边缘长度为 2.43km/s。

[0058] 通过 5 个能量级 (100、200、300、400 和 500kWh/ 吨) 对不同纸浆混合物进行精制。纸浆的组成如下述表格中所述。此外，对事先制备的纳米原纤纤维素进行混合测试。

[0059] 使用以下物质：

[0060] – 阴离子化的纤维素纤维 (TEMPO– 氧化的)、氧化度 0.95–1.05 毫摩尔 COOH/ 克纸浆 (醛基 0.1–0.2 毫摩尔 / 克纸浆)。

[0061] – 用作辅助纸浆和用作参考的纤维素纸浆是由桦木制得的化学纸浆。

[0062] – 在混合测试中使用的已制备的纳米原纤纤维素是稠度为 2.5% (布鲁克菲尔德粘度为 24450mPa.s) 以及浊度为 19NTU 的凝胶。氧化度为 0.95 毫摩尔 COOH/ 克纸浆。

[0063]

	桦木纸浆 (g)	水 (升)	阴离子化的纤维或 NFC (g)
精制测试			
参考	1200 g	37.5	0
混合物	1200 g	37.5	300
混合物	1200 g	37.5	600
混合测试			
混合	精制的 80g 参考 纸浆 500kWh/t	2.5	20
混合	精制的 80g 参考 纸浆 500kWh/t	2.5	40

[0064] 在所有测试中,辅助纸浆的稠度为 3.2%。在阴离子化的纤维与辅助纸浆一起精制的测试中,阴离子化的纤维部分的稠度为 0.8 和 1.6%,阴离子化的纤维的量为纸浆总量(辅助纸浆 + 阴离子化的纸浆)的 20% 和 33%。

[0065] 结果显示,在参考纸浆(没有阴离子化的纤维)中,叶片间隙的增加与净精制能量有关。在含有阴离子化的纤维的纸浆中,在一定的净能量后叶片间隙开始增加,这样的增加在阴离子化的纤维比例较高的纸浆中开始更早。所述比例为 20% 时,叶片间隙的增加在约 250kWh/t 之后开始,而在较高的 33% 的比例中,叶片间隙的增加在 150kWh/t 时已经开始。

[0066] 下述表格显示了在不同的净能量下的测试得到的样品结果。值得注意的是,从与阴离子化的纤维一起精制得到的样品的粘度明显比从参考纸浆中得到的样品的粘度高,这是 NFC 形成的清晰指征。

[0067]

	参考		桦木+阴离子化的纤维 20%		桦木+阴离子化的纤维 33%		桦木 500kWh/t+阴离子化的纤维 20%	桦木 500kWh/t+阴离子化的纤维 33%
	200 kWh/t	500 kWh/t	200 kWh/t	500 kWh/t	200 kWh/t	500 kWh/t	混合	混合
pH		5.0		6.1		6.5	6.3	6.8
FiberLab mm								
电导率	mS/m	3.29	5.50	15.0	14.3	24.1	25.3	19.4
负载	mekv/l		-0.185		-0.959		-1.714	-1.109
浊度	NTU		22		20		44	
粘度 FC 布氏 10rpm (1.5%)	mPas		6788		14474		13077	12049
								22241

[0068] 较高的阴离子化的纤维的比例而较低的粘度值可能是由于能量不足,较高的能量输入可得到较高的粘度。

[0069] 精制机后的混合物中 NFC 的存在可通过显微镜图像 4a-4d 来证明。用甲苯胺蓝将从精制中得到的样品染色,甲苯胺蓝将带有羧酯基的纤维素染成深紫色但带有未改性的纤维素的纤维几乎还是无色的。参考纸浆如图 4a 所示。颜色的蔓延,背景的一些“染色”在氧化的纤维比例初始为 20% (4b) 和 33% (4c) 的样品中清晰可见,这表明纤维素含有羧基的原纤的蔓延。在通过将 NFC 混合入纸浆得到的样品中 (图 4d),可看到相似的紫色蔓延。

[0070] 根据本发明的方法,还可以避免稠度最多为 5% 的低固体含量纳米原纤纤维素的运输。在纳米原纤纤维素生产中,分散体中原纤维纤维素的浓度通常极低,通常约为 1-3%。因此,从生产地点运输该材料的物流成本通常太高。原纤维纤维素具有纳米规格的尺度,因此比表面积极高,所以原纤维纤维素水凝胶的浓缩或干燥的难度非常大。另外,纳米原纤纤维素本身具有强保水性,这是因为水通过多个氢键结合在纤维表面上。因此,可将阴离子化的纤维素纤维以浓缩的形式输送到造纸厂,并通过将纤维与辅助纸浆一起精制,将阴离子化的纤维素纤维在造纸厂中制备成 NFC。

[0071] 根据本发明的方法,所述纳米原纤纤维素可在造纸厂中生产,即“现场原纤纤维素生产”,甚至在造纸机进料系统中无需复杂的计量加料 (dosing aggregates)。只需要储存罐,稀释水和计量泵来向精制机输送阴离子化的纤维素纤维和辅助纸浆。由于在纳米原纤纤维素和辅助纸浆的混合物中 NFC 是凝胶形式的,需要一个能泵送粘性物质的泵将该混合物泵送至基础纸浆中。优选采用渐变腔泵 (progressing cavity pump),也称为偏心螺杆泵或“单泵”是螺旋旋转的泵,其以容积式原理操作。

[0072] 由含有 NFC 的配料生产的并根据所述方法制备的纸可具有许多优势。例如,纸的克重可以减小,以及 / 或者使用的填料的量可以增加,以及 / 或者生产的纸的强度性质可以提高。此外,如果所述纸是剥离纸,由于生产的纸的性质,涂覆在剥离纸上以制备用于标签

层压片的剥离衬垫的所需的硅酮的量可减少。

[0073] 纸产品也可以是打印纸、砂纸基、填充材料或硬纸板。

[0074] 优选地，制备的纸的基重为 30–90 克 / 米²，更优选为 30–50 克 / 米²。生产的纸可被涂覆和 / 或表面施胶和 / 或压光处理。对于砂纸基和填充材料的应用，基重可高于 90 克 / 米²。对于硬纸板的应用，基重通常至少为 150 克 / 米²。

[0075] 所述方法也可用于除了制备纸产品外的其他目的。在这种情况下，所述纤维素纤维（NFC 从该纤维素纤维中得到）可以是阴离子化或阳离子化的。所述产品，其是纳米原纤纤维素和（辅助）纤维素纸浆的混合物，可用于建筑，其中 NFC 部分作为增强件。所述产品可以是中间产品，所述中间产品可通过将其与其他组分混合制成最终产品。

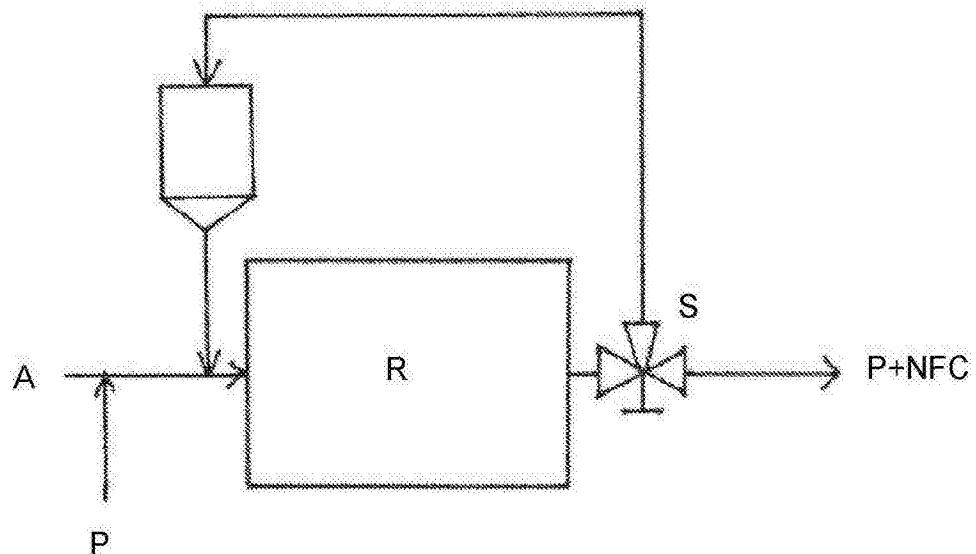


图 1

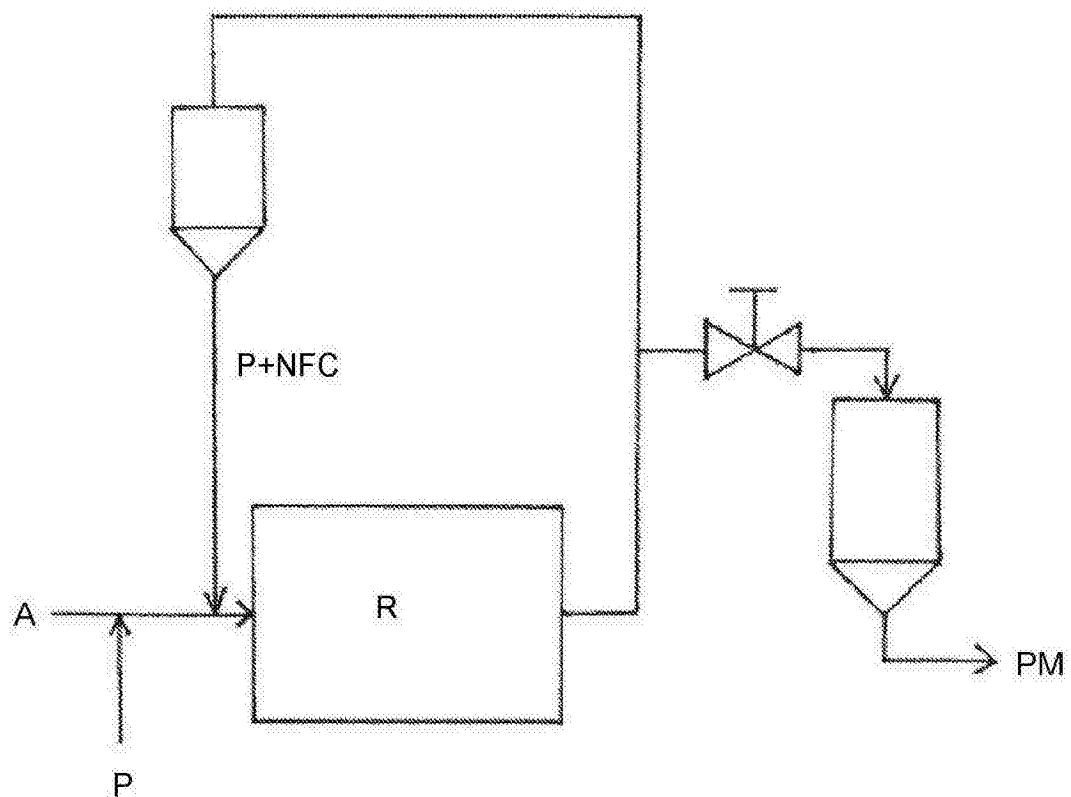


图 2

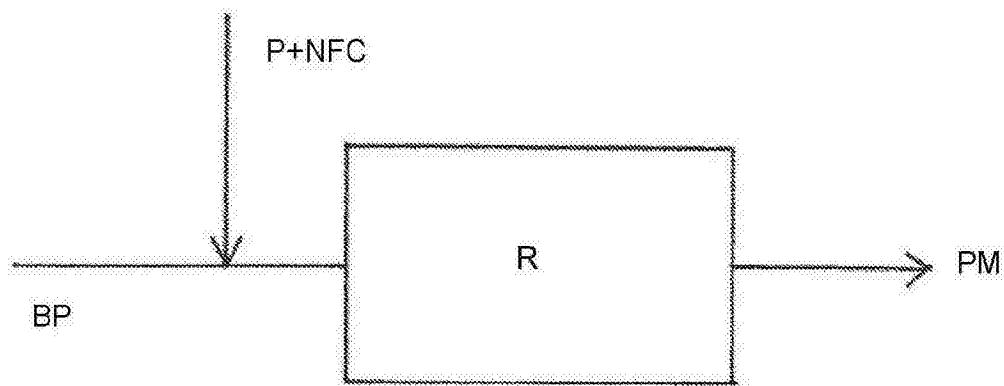


图 3



图 4a



图 4b

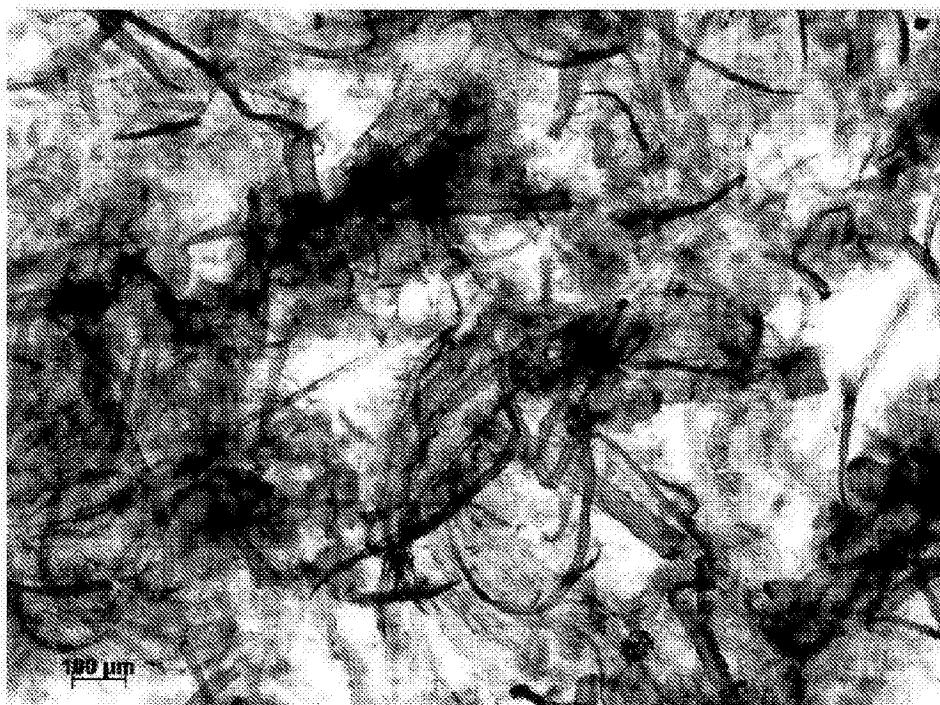


图 4c

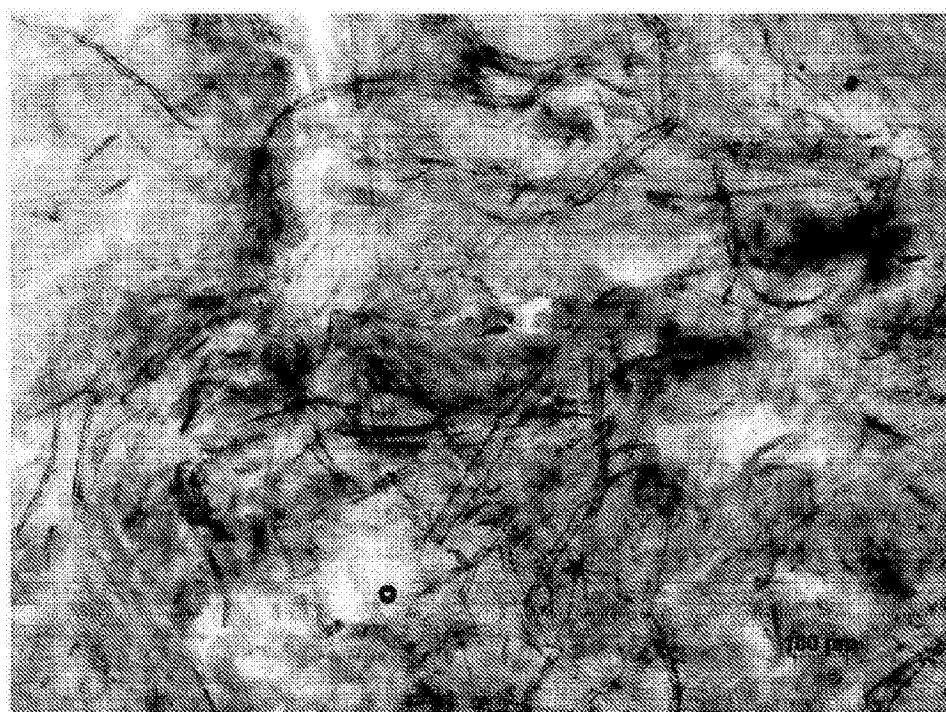


图 4d