

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201992663** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2020.04.27

(22) Дата подачи заявки
2018.05.15

(51) Int. Cl. **C08B 1/00** (2006.01)
C08B 15/02 (2006.01)
D21C 9/00 (2006.01)
D21H 11/18 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА

(31) **17173805.7**

(32) **2017.05.31**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2018/062543**

(87) **WO 2018/219638 2018.12.06**

(71) Заявитель:
САППИ БИОХЕМТЕК Б.В. (NL)

(72) Изобретатель:

Инглиш Роберт (GB), Хитон Джон (NL)

(74) Представитель:

Хмара М.В., Осипов К.В., Пантелеев А.С., Ильмер Е.Г., Дощечкина В.В., Липатова И.И., Новоселова С.В. (RU)

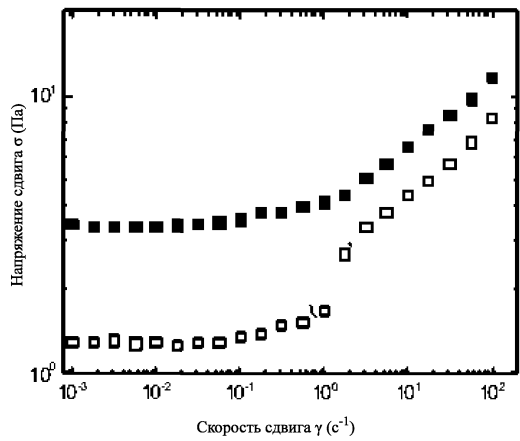
(57) Способ получения недериватизированного наноцеллюлозного материала из целлюлозного волокнистого материала, включающий стадии обеспечения суспензии целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости, содержащей способствующий набуханию агент и технологический растворитель; обеспечения возможности набухания целлюлозного волокнистого материала с образованием суспензии набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости; необязательного рафинирования суспензии набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости для повышения тонкости набухшего целлюлозного волокнистого материала; удаления способствующего набуханию агента из технологической жидкости с получением суспензии целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе технологического растворителя; подвергания набухшего и необязательно рафинированного целлюлозного волокнистого материала измельчению с высоким усилием сдвига для выделения недериватизированного наноцеллюлозного материала из набухшего и необязательно рафинированного целлюлозного волокнистого материала и получения дисперсии недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя; приведения дисперсии недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя в контакт со сверхкритическим флюидом для удаления технологического растворителя и выделения недериватизированного наноцеллюлозного материала, причем сверхкритический флюид предпочтительно является сверхкритическим диоксидом углерода или аммиаком; отличающийся тем, что способствующий набуханию агент является смесью с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности глубоким эвтектическим растворителем, при этом смесь с низкой температурой фазового перехода, и в частности глубокий эвтектический растворитель, является растворимой в технологическом растворителе, причем технологический растворитель не обладает солюбилизирующей способностью в отношении целлюлозного волокнистого материала и недериватизированного наноцеллюлозного материала.

A1

201992663

201992663

A1



СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к способу получения наноцеллюлозного материала из целлюлозного прекурсорного материала.

5

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Целлюлоза является материалом, широкодоступным из возобновляемых источников, например – из растительного материала. Целлюлоза присутствует в форме волокон в первичной клеточной стенке зеленых растений, где ее обычно обнаруживают в смеси с гемицеллюлозой, лигнином, пектином и другими веществами. Само целлюлозное
10 волокно состоит из кристаллических и аморфных участков, и кристаллические участки известны как целлюлозные нановолокна (CNF; от англ.: cellulose nanofibers) и нанокристаллическая целлюлоза (NCC; от англ.: nanocrystalline cellulose), которые можно отделить от аморфных участков, и которые обладают механическими свойствами, делающими их в высшей степени подходящими для применения, связанного с
15 армированием, в прикладных задачах, связанных с различными материалами, и в других прикладных задачах, в которых используют CNF или NCC гели, например – в косметике, например – в форме гелей.

Однако получение целлюлозных нановолокон (CNF) или нанокристаллической целлюлозы (NCC) из целлюлозного материала, например – древесной волокнистой
20 массы, является технически сложным и энергоемким, поэтому в области производства целлюлозных нановолокон (CNF) или нанокристаллической целлюлозы (NCC) существует постоянная потребность в несложном и энергетически эффективном способе, в котором использовалось бы минимальное количество опасных химических веществ.

В публикации EP 2 712 364 было высказано предположение о том, что набухание
25 целлюлозного прекурсорного материала в водном растворе морфолина, пиперидина или их смесей может снизить потребление энергии за счет снижения числа стадий микрофлюидизации, необходимых для выделения наноцеллюлозного материала из целлюлозного прекурсора, вследствие того, что водные растворы морфолина и/или пиперидина обладают свойствами способствующих набуханию агентов. Однако
30 полученную водную суспензию наноцеллюлозы необходимо перерабатывать дальше для получения редиспергируемого порошка наноцеллюлозы, что может быть технически трудным. Например, в случае, если наноцеллюлозу, полученную таким способом, необходимо высушить с использованием сверхкритических жидкостей, морфолин и пиперидин необходимо предварительно удалить, поскольку они, как правило, вступают в
35 химические реакции с большинством обычно используемых сверхкритических жидкостей,

таких как диоксид углерода, и их необходимо заменить другой инертной технологической жидкостью. Кроме того, морфолин и пиперидин являются опасными веществами, с которыми необходимо обращаться с осторожностью, и которые необходимо тщательно удалить из наноцеллюлозного материала перед его коммерческим использованием, в частности – в случае фармацевтических или пищевых применений наноцеллюлозы.

В публикации Green Chem., 2015, 17, 3401-3406, Sirvio et al. описали предварительную обработку древесной целлюлозы холина хлоридом/мочевинной в качестве способствующего набуханию агента перед микрофлюидизацией для выделения нанофибриллированной целлюлозы (NFC; от англ.: nanofibrillated cellulose) из предварительно обработанной древесной целлюлозы. Однако перед микрофлюидизацией предварительно обработанную древесную целлюлозу вначале промывают деионизированной водой для удаления глубокого эвтектического растворителя после предварительной обработки и только затем микрофлюидизируют полученную таким образом водную дисперсию предварительно обработанной древесной целлюлозы. Затем полученную водную дисперсию нанофибриллированной целлюлозы (NFC) подвергают сублимационной сушке для получения образцов для дальнейшего анализа. Однако удаление воды из наноцеллюлозы посредством сублимационной сушки приводит к получению наноцеллюлозы, которую невозможно легко редиспергировать, и которая имеет плохие реологические свойства.

Поэтому желательно обеспечить упрощенный способ производства наноцеллюлозы, в котором можно было бы снизить общие затраты энергии, предпочтительно - без использования опасных химических веществ.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение обеспечивает способ, в котором можно снизить потребление энергии в общем процессе производства недериватизированного или дериватизированного наноцеллюлозного материала из целлюлозного волокнистого материала в качестве сырьевого материала, и в котором используемые технологические жидкости обеспечивают более безопасную обработку сырьевого материала и, кроме того, позволяют последующую распылительную сушку с обычно используемыми сверхкритическими жидкостями без химической реакции между сверхкритическими жидкостями и жидкостью, подлежащей удалению. Способ обеспечивает наноцеллюлозный материал в форме твердого вещества, например – в форме твердого зернистого материала, который можно легко редиспергировать в водных растворах с получением однородной дисперсии наноцеллюлозного материала, в форме, например, жидкости или геля, и эта дисперсия по существу идентична свежеприготовленной (то есть

не подвергавшейся сушке) дисперсии наноцеллюлозы в отношении реологических свойств. Этого можно достичь за счет использования способствующего набуханию агента, который является смесью с низкой температурой фазового перехода (LTTM), так что образуется, например, глубокий эвтектический растворитель, который растворим в технологическом растворителе, причем технологический растворитель не обладает солюбилизирующей способностью ни в отношении целлюлозного волокнистого материала, используемого в качестве сырьевого материала, и в отношении дериватизированного или недериватизированного наноцеллюлозного материала.

Задачей настоящего изобретения является обеспечение способа получения недериватизированного или дериватизированного наноцеллюлозного материала из целлюлозного волокнистого материала, включающего следующие стадии, на которых:

a. обеспечивают суспензию целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости, содержащей способствующий набуханию агент и технологический растворитель;

b. обеспечивают возможность набухания целлюлозного волокнистого материала с образованием суспензии набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости;

c. необязательно рафинируют указанную суспензию набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости с целью повышения тонкости набухшего целлюлозного волокнистого материала;

d. удаляют способствующий набуханию агент из технологической жидкости для образования суспензии целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе технологического растворителя;

e. подвергают набухший и необязательно рафинированный целлюлозный волокнистый материал измельчению с высоким усилием сдвига для выделения недериватизированного наноцеллюлозного материала из набухшего и необязательно рафинированного целлюлозного волокнистого материала и образования дисперсии недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя;

f. приводят дисперсию недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя в контакт со сверхкритическим флюидом для удаления технологического растворителя и выделения

недериватизированного наноцеллюлозного материала, причем сверхкритический флюид предпочтительно является сверхкритическим диоксидом углерода или аммиаком;

отличающийся тем, что способствующий набуханию агент является смесью с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности – глубоким эвтектическим растворителем, при этом смесь с низкой температурой фазового перехода, и в частности – глубокий эвтектический растворитель, является растворимой в технологическом растворителе, причем технологический растворитель не обладает солюбилизирующей способностью в отношении целлюлозного волокнистого материала и недериватизированного наноцеллюлозного материала.

Другой задачей настоящего изобретения является обеспечение применения неводной технологической жидкости, содержащей способствующий набуханию агент и технологический растворитель, в способе получения дериватизированного или недериватизированного наноцеллюлозного материала, описанном выше, отличающееся тем, что способствующий набуханию агент является смесью с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности – глубоким эвтектическим растворителем, при этом смесь с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности – глубокий эвтектический растворитель, является растворимой в технологическом растворителе, причем технологический растворитель не обладает солюбилизирующей способностью в отношении целлюлозного волокнистого материала и недериватизированного наноцеллюлозного материала.

Еще одной задачей настоящего изобретения является обеспечение дериватизированного или недериватизированного наноцеллюлозного материала, полученного способом, описанным выше, имеющего характеристическое отношение, равное по меньшей мере 100, причем дериватизированный или недериватизированный наноцеллюлозный материал предпочтительно имеет форму твердого вещества, например – форму твердого зернистого материала, например – порошка.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Далее описаны предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения со ссылкой на графические материалы, которые предназначены исключительно для иллюстрации представленных предпочтительных вариантов осуществления настоящего изобретения и не ограничивают его. В графических материалах

Фиг. 1 демонстрирует график зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для двух образцов редиспергированной наноцеллюлозы при концентрации, равной 1

масс. %. Сплошные символы обозначают редиспергированную наноцеллюлозу, полученную посредством распылительной сушки из суспензии наноцеллюлозы в этиллактате согласно настоящему изобретению, а незаполненные символы обозначают редиспергированную наноцеллюлозу, полученную посредством распылительной сушки из водной суспензии наноцеллюлозы.

СВЕДЕНИЯ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

При использовании в контексте настоящего изобретения термин «смесь с низкой температурой фазового перехода» или «LTТМ» относится к жидкой смеси по меньшей мере одного донора водородной связи (HBD; от англ.: hydrogen bond donor) и одного сопряженного акцептора водородной связи (HBA; от англ.: hydrogen bond acceptor), что приводит к образованию жидкой смеси, демонстрирующей необычно низкую температуру замерзания/плавления или температуру стеклования.

При использовании в контексте настоящего изобретения термин «глубокие эвтектические растворители» или «DES» относится, в частности, к жидким смесям солей четвертичного аммония, например – галидных солей четвертичного аммония, или гуанидиниевых солей, например – галидных солей гуанидиния, в качестве акцептора водородной связи (HBA) в комбинации с одним или более донорами водородной связи (HBD), например – с мочевиной, которые демонстрируют необычно низкую температуру замерзания/плавления.

Примерами акцепторов водородной связи (HBA) являются соли четвертичного аммония, пригодные для формирования глубокого эвтектического растворителя в комбинации с одним или более донорами водородной связи (HBD). Подходящими солями четвертичного аммония являются, в частности, галидные соли четвертичного аммония, такие как холина хлорид, (2-гидроксиэтил)диметилэтиламмония хлорид, триметилглицин и 2-(хлоркарбонилокси)-N,N,N-триметилэтанамина хлорид или N-бензил-2-гидрокси-N,N-диметилэтанамина хлорид.

Подходящими донорами водородной связи (HBD), которые можно использовать для формирования глубокого эвтектического растворителя с галидными солями четвертичного аммония являются мочевина и ее производные, такие как 1-метилмочевина, 1,3-диметилмочевина или 1,1-диметилмочевина; тиомочевина и ее производные; амиды, такие как бензамид или ацетамид и их производные; полиолы, такие как глицерин, этиленглицерин или пропиленгликоль; бензойная кислота и ее производные; дикарбоновые кислоты, такие как малоновая кислота, адипиновая кислота,

щавелевая кислота, янтарная кислота или лимонная кислота; сложные алкильные эфиры α -гидроксикарбоновых кислот и их производные, такие как этиллактат.

В контексте настоящего изобретения смеси с низкими температурами фазового перехода и глубокие эвтектические растворители, которые являются жидкостями при комнатной температуре, то есть которые имеют температуры замерзания/плавления ниже 25°C, предпочтительны из соображений потребления энергии в способе, поскольку в этом случае не нужна энергия для плавления и поддержания в жидком состоянии смесей с низкими температурами фазовых переходов и глубоких эвтектических растворителей. Тем не менее, можно использовать смеси с низкими температурами фазового перехода и глубокие эвтектические растворители, имеющие температуры замерзания/плавления, лежащие в диапазоне от 25°C до 95°C, и предпочтительно – от 25°C до 50°C.

Задачей настоящего изобретения является обеспечение способа получения недериватизированного или дериватизированного наноцеллюлозного материала из целлюлозного волокнистого материала, включающего стадии, на которых:

a. обеспечивают суспензию целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости, содержащей способствующий набуханию агент и технологический растворитель;

b. обеспечивают возможность набухания целлюлозного волокнистого материала с образованием суспензии набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости;

c. необязательно рафинируют указанную суспензию набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости с целью повышения тонкости набухшего целлюлозного волокнистого материала;

d. удаляют способствующего набуханию агента из технологической жидкости для образования суспензии целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе технологического растворителя;

e. подвергают набухший и необязательно рафинированный целлюлозный волокнистый материал измельчению с высоким усилием сдвига для выделения недериватизированного наноцеллюлозного материала из набухшего и необязательно рафинированного целлюлозного волокнистого материала и образования дисперсии недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя;

f. приводят дисперсию недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя в контакт со сверхкритическим флюидом для удаления технологического растворителя и выделения недериватизированного наноцеллюлозного материала, причем сверхкритический флюид
5 предпочтительно является сверхкритическим диоксидом углерода или аммиаком;

отличающегося тем, что способствующий набуханию агент является смесью с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности – глубоким эвтектическим растворителем, при этом указанная смесь с низкой температурой фазового перехода, и в частности – глубокий эвтектический растворитель, является растворимой в
10 технологическом растворителе, причем технологический растворитель не обладает солюбилизирующей способностью в отношении целлюлозного волокнистого материала и недериватизированного наноцеллюлозного материала.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению способствующий набуханию агент, удаленный из технологической жидкости на стадии d., используют, то есть повторно используют, для получения суспензии
15 целлюлозного волокнистого материала в неводной технологической жидкости на стадии a.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению технологический растворитель, удаленный на стадии f., используют, то есть повторно используют, для получения суспензии целлюлозного волокнистого материала в неводной технологической жидкости на стадии a.
20

В более предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению способствующий набуханию агент, удаленный из технологической жидкости на стадии d., и технологический растворитель, удаленный на стадии f., используют, то есть повторно используют, для получения суспензии целлюлозного волокнистого материала в неводной технологической жидкости на стадии a. За счет этого способ можно осуществить более эффективно и предпочтительно в форме замкнутой системы в отношении способствующего набуханию агента и технологического растворителя. Поскольку в настоящем изобретении технологический растворитель выбирают таким, чтоб он не вступал в химическую реакцию с сверхкритическим флюидом, например – с диоксидом углерода и аммиаком, то удаленную смесь технологического растворителя и сверхкритического флюида легко можно разделить посредством возвращения смеси к давлению и температуре, при которых сверхкритический флюид возвращается в газообразное состояние, то есть испаряется, и при которых технологический
30 растворитель возвращается в жидкое состояние. Соответственно, сверхкритический
35

флюид в газообразном состоянии можно использовать, то есть повторно использовать, для получения сверхкритического флюида на стадии f.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению смесь с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности –
5 глубокий эвтектический растворитель, является бинарной смесью с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности – бинарным глубоким эвтектическим растворителем, и предпочтительно она является бинарным глубоким эвтектическим растворителем на основе соли четвертичного аммония совместно с донором водородной связи, более предпочтительно она является галидной солью четвертичного аммония,
10 например – холина галидом, совместно с донором водородной связи, выбранным из мочевины или этаноламина.

В более предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению способствующий набуханию агент является бинарным глубоким эвтектическим растворителем на основе холина хлорида и мочевины или холина хлорида
15 и этаноламина, причем холина хлорид и мочевина или этаноламин присутствуют в молярном соотношении, равном 1:2.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению способствующий набуханию агент является трехкомпонентным глубоким эвтектическим растворителем, и предпочтительно он является трехкомпонентным
20 глубоким эвтектическим растворителем, состоящим из соли четвертичного аммония, например – холина галида, с бинарным донором водородной связи, выбранным из глицерина/DBN или глицерина/DBU в молярном соотношении, равном 1:2:6.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению целлюлозный волокнистый материал имеет содержание целлюлозы, равное
25 по меньшей мере 90 масс. %, или является отбеленной целлюлозной массой, полученной химическим способом, предпочтительно имеющей содержание лигнина менее 5 масс. %, и предпочтительно имеющей содержание лигнина менее 1 масс. %.

В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения наноцеллюлозный материал, полученный способом по настоящему изобретению, может
30 иметь форму твердых частиц. Это обеспечивает более простое хранение и дозирование наноцеллюлозного материала.

В предпочтительном варианте осуществления способ по настоящему изобретению позволяет получить недериватизированный наноцеллюлозный материал из целлюлозного волокнистого материала или дериватизированный наноцеллюлозный

материал, в зависимости от химической природы способствующего набуханию агента и/или технологического растворителя. Однако предпочтительно, чтобы химическая природа способствующего набуханию агента и/или технологического растворителя была такой, чтобы она обеспечивала получение недериватизированного наноцеллюлозного материала.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению неводная технологическая жидкость содержит (или состоит из) от 50 масс. % до 95 масс. %, предпочтительно – от 75 масс. % до 95 масс. %, способствующего набуханию агента и/или от 5 масс. % до 50 масс. %, предпочтительно – от 5 масс. % до 25 масс. %, технологического растворителя в пересчете на массу неводной технологической жидкости. При включении 50 масс. % или более способствующего набуханию агента в неводную технологическую жидкость, набухание целлюлозного волокнистого материала может повыситься, тогда как добавление технологического растворителя способствует снижению вязкости неводной технологической жидкости, что обеспечивает лучшее рафинирование во время последующей стадии рафинирования. Поэтому в предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению технологический растворитель имеет вязкость при 25°C, которая ниже вязкости способствующего набуханию агента, причем предпочтительно технологический растворитель имеет вязкость ниже 500 мПа·с при 25°C.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению целлюлозному волокнистому материалу позволяют набухать в неводной технологической жидкости в течение не более чем четырех часов при 50°C.

В способе по настоящему изобретению суспензию целлюлозного волокнистого материала получают в непрерывной фазе неводной технологической жидкости, содержащей способствующий набуханию агент и технологический растворитель. Способствующий набуханию агент и технологический растворитель предпочтительно свободно смешиваются друг с другом, а неводная технологическая жидкость образует непрерывную фазу жидкости, в которой суспендирован твердый целлюлозный волокнистый материал. Суспензию целлюлозного волокнистого материала можно получить, например, посредством объединения либо способствующего набуханию агента и технологического растворителя, либо неводной технологической жидкости с целлюлозным волокнистым материалом. Целлюлозный волокнистый материала может быть, например, отбеленной сульфитной целлюлозной массой из твердой древесины в форме листов, которые вначале измельчают в ножевой мельнице до частиц размером менее 1 мм и затем совместно с неводной технологической жидкостью помещают в

подогранный гидропульпер, в котором в процессе взбалтывания образуется суспензия целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению суспензия целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости, содержит от 1 масс. % целлюлозного волокнистого материала до 6 масс. % целлюлозного волокнистого материала, и/или суспензия набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе технологического растворителя содержит от 1 масс. % целлюлозного волокнистого материала до 4 масс. % целлюлозного волокнистого материала, и предпочтительно она содержит от 0,1 масс. % целлюлозного волокнистого материала до 2 масс. % целлюлозного волокнистого материала.

В способе по настоящему изобретению целлюлозному волокнистому материалу дают набухнуть с образованием суспензии набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости. Время, необходимое для достижения определенной степени набухания, может варьироваться в зависимости от способствующего набуханию агента. Уровень набухания можно контролировать, например – посредством визуального обследования образца в стакане и сравнения образца с эталонным образцом. По мере того как целлюлозный материал набухает, объем целлюлозы увеличивается, при этом увеличивается высота набухшей целлюлозы в стакане после гравитационного оседания, и ее можно сравнить с эталонным образцом. Такой пример можно найти в публикации ЕР 2 712 364, в которой рассчитывали показатель набухания. В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению суспензию целлюлозного волокнистого материала в неводной технологической жидкости, содержащей способствующий набуханию агент и технологический растворитель, можно взбалтывать для сокращения времени, необходимого для достижения определенной степени набухания. Например, такое взбалтывание можно осуществить в гидропульпере.

В способе по настоящему изобретению суспензию набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости необязательно можно рафинировать для повышения тонкости набухшего целлюлозного волокнистого материала. Повышение тонкости набухшего целлюлозного волокнистого материала обеспечивает более надежную работу микрофлюидизатора на следующей стадии способа, поскольку в некоторых случаях размер частиц набухшего целлюлозного волокнистого материала является таким, что технологический модуль

микрофлюидизатора может через некоторое время закупориться. Кроме того, большинство рафинеров, например – дисковые рафинеры, оптимизированы для приема целлюлозного материала, имеющего размер частиц, сходный с размером частиц набухшего целлюлозного волокнистого материала, и поэтому повышение тонкости набухшего целлюлозного волокнистого материала является особенно энергетически эффективным. Подходящими рафинерами являются, например, рафинеры, имеющие дисковые, цилиндрические или конические рафинирующие элементы.

В способе по настоящему изобретению способствующий набуханию агент удаляют из технологической жидкости с получением суспензии целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе технологического растворителя. Удаление способствующего набуханию агента из технологической жидкости перед дальнейшей переработкой набухшего целлюлозного волокнистого материала предпочтительно можно осуществить посредством промывания суспензии набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости технологическим растворителем до тех пор, пока способствующий набуханию агент не будет удален, и пока не образуется суспензия целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе технологического растворителя. Технологический растворитель может удалить способствующий набуханию агент, поскольку способствующий набуханию агент выбирают таким, чтобы он смешивался с технологическим растворителем. Следует понимать, что технологический растворитель является технологическим растворителем, по существу не содержащим воды, то есть сухим технологическим растворителем, поскольку вода может оказать неблагоприятное влияние на получение легко редуцируемого наноцеллюлозного материала.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению технологический растворитель выбран из группы сложных эфиров гидроксиалкановых кислот и из низших одно- или многоатомных спиртов, таких как пропиленгликоль. В случае, если технологический растворитель выбран из сложных эфиров гидроксиалкановых кислот, он предпочтительно выбран из сложных эфиров α -гидроксикарбоновых кислот, например – из сложных эфиров молочной кислоты. Примером сложного эфира молочной кислоты является этиллактат, предпочтительно – этиллактат пищевого качества или фармацевтически приемлемый этиллактат.

В способе по настоящему изобретению набухший и необязательно рафинированный целлюлозный волокнистый материал подвергают измельчению с высоким усилием сдвига для выделения недериватизированного или дериватизированного наноцеллюлозного материала из набухшего и необязательно

рафинированного целлюлозного волокнистого материала и для образования дисперсии недериватизированного или дериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя. Подходящим аппаратом для того, чтобы подвергнуть набухший и необязательно рафинированный целлюлозный

5 волокнистый материал измельчению с высоким усилием сдвига, может быть микрофлюидизатор, например – Microfluidizer Processor M-110-EH, оборудованный 200-микронным керамическим технологическим модулем размером, установленным последовательно с 100-микронной алмазной камерой взаимодействия и работающим при давлении, равном 25000 фунтов/кв. дюйм, который можно приобрести в

10 компании IDEX Corp.

В способе по настоящему изобретению дисперсию недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя приводят в контакт с сверхкритическим флюидом для удаления технологического растворителя и выделения недериватизированного наноцеллюлозного материала,

15 причем сверхкритический флюид предпочтительно является сверхкритическим диоксидом углерода или аммиаком. Например, дисперсию недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя приводят в контакт с сверхкритическим флюидом для удаления технологического растворителя посредством распылительной сушки дисперсии недериватизированного

20 наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя с сверхкритическим диоксидом углерода или аммиаком в подходящем аппарате для распылительной сушки. Технологический растворитель выбирают таким, чтобы технологический растворитель не только мог смешиваться с способствующим набуханию агентом, но и чтобы он мог смешиваться с сверхкритической жидкостью, и в частности – с

25 сверхкритическим диоксидом углерода или сверхкритическим аммиаком.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению дисперсию дериватизированного или недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя приводят в контакт с сверхкритическим флюидом для удаления технологического

30 растворителя в аппарате для распылительной сушки.

В предпочтительном варианте осуществления способа по настоящему изобретению дериватизированный или недериватизированный наноцеллюлозный материал является целлюлозным нановолокном (CNF).

Другая задача настоящего изобретения состоит в обеспечении применения

35 неводной технологической жидкости, содержащей способствующий набуханию агент и

технологический растворитель, в способе получения дериватизированного или недериватизированного наноцеллюлозного материала, описанном выше, отличающегося тем, что способствующий набуханию агент является смесью с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности – глубоким эвтектическим растворителем, и смесь с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности – глубокий эвтектический растворитель, является растворимой в технологическом растворителе, причем технологический растворитель не обладает солубилизирующей способностью в отношении целлюлозного волокнистого материала и недериватизированного наноцеллюлозного материала.

Еще одной задачей настоящего изобретения является обеспечение дериватизированного или недериватизированного наноцеллюлозного материала, полученного способом, описанным выше, имеющего характеристическое отношение, равное по меньшей мере 100, причем недериватизированный наноцеллюлозный материал предпочтительно имеет форму порошка.

ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

12,9 кг мочевины и 15,1 кг холина хлорида смешали в ротационно-барабанном смесителе и затем переместили в резервуар, оборудованный нагревательной рубашкой и смесительной крыльчаткой. Затем смесь мочевины и холина перемешивали при 20 об/мин и нагрели до температуры, равной 70°C, во время этой процедуры получили жидкий способствующий набуханию агент. К нему постепенно при непрерывном перемешивании добавили 7,0 кг этиллактата.

К полученной таким образом неводной технологической жидкости добавили 750 г отбеленной сульфитной растворимой целлюлозной массы из твердой древесины и переместили смесь в гидропульпер, работавший при 50°C, в котором смесь целлюлозного материала и неводной технологической жидкости взбалтывали в течение 4 часов для обеспечения набухания целлюлозного материала.

Полученную суспензию набухшего целлюлозного материала в неводной технологической жидкости затем переместили в камеру выдержки лабораторного дискового рафинера и непрерывно рециркулировали. Расчетная суммарная энергия рафинирования была эквивалентна 800 кВт·ч/тону целлюлозы, а технологический зазор был равен 100 мкм.

К аликвоте полученного набухшего и рафинированного целлюлозного материала (500 г) добавили этиллактат (250 г) и перемешивали смесь до достижения визуальной однородности. Затем эту смесь профильтровали при пониженном давлении в большую

воронку со спеченным фильтром (диаметр 300 мм), после чего тщательно промыли осадок на фильтре дополнительными аликвотами этиллактата (5 x 250 г).

Образец указанного выше осадка на фильтре ресуспендировали в технологическом растворителе этиллактате (1000 г) с использованием лабораторного роторно-статорного миксера с получением конечного содержания твердых веществ целлюлозной массы, равного 1 масс. %. Эту суспензию целлюлозного материала в технологическом растворителе затем два раза пропустили под давлением, равным 10000 фунтов/кв. дюйм, через микрофлюидизатор M-110-EH Microfluidizer Processor (производства компании IDEX Corp.), оборудованный 200-микрометровым керамическим вспомогательным технологическим модулем. Затем образец еще 3 раза пропустили через 200-микрометровый керамический вспомогательный технологический модуль, установленный последовательно со 100-микрометровой алмазной камерой взаимодействия, при давлении, равном 25000 фунтов/кв. дюйм.

Полученную суспензию наноцеллюлозы в этиллактате высушили в настольном аппарате для распылительной сушки (производства компании Feyecon Development and Implementation BV) с использованием сверхкритического диоксида углерода. Суспензию наноцеллюлозы и диоксид углерода под давлением по отдельности отмерили в камеру, после чего пропустили через капилляр в замкнутую камеру, где собрали твердую наноцеллюлозу.

Наноцеллюлозу, использованную для сравнения, получили посредством первоначальной обработки отбеленной целлюлозной массы из мягкой древесины в смеси мочевины/холина хлорида (2 моля:1 моль), промывки водой и ресуспендирования в воде, обработки с высоким усилием сдвига, описанной выше, и заключительной распылительной сушки непосредственно из водной суспензии.

Соответствующие полученные порошки наноцеллюлозы редиспергировали в деионизированной воде с получением концентрации, равной 1 масс. %, посредством перемешивания с помощью лабораторного роторно-статорного миксера (производства компании Ultra Turrax IKA) в течение 15 минут при 12000 об/мин. Вязкозиметрические данные получили с использованием ротационного реометра AR-G2 производства компании TA Instruments, оборудованного измерительной геометрией в форме зазубренных концентрических цилиндров. Был выполнен эксперимент с линейным тормозным напряжением.

Обнаружено, что наноцеллюлоза по настоящему изобретению после редиспергирования образует гомогенный структурированный гель, тогда как

наноцеллюлоза, полученная после распылительной сушки водной суспензии, была подвижной маловязкой жидкостью, которая обнаруживала разделение фаз после отстаивания.

- 5 Как можно видеть из вискозиметрических данных, представленных на Фиг. 1, наноцеллюлоза по настоящему изобретению (сплошные символы) обнаруживает более высокие значения вязкости и кажущегося предела текучести при низких скоростях сдвига по сравнению с наноцеллюлозой, полученной посредством распылительной сушки водной суспензии (незаполненные символы).

ПЕРЕЧЕНЬ ССЫЛОЧНЫХ ПОЗИЦИЙ

- 10 Нет.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения недериватизированного наноцеллюлозного материала из целлюлозного волокнистого материала, включающий стадии, на которых:

а. обеспечивают суспензию целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости, содержащей способствующий набуханию агент и технологический растворитель;

б. обеспечивают возможность набухания целлюлозного волокнистого материала с образованием суспензии набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости;

в. необязательно рафинируют указанную суспензию набухшего целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости для повышения тонкости набухшего целлюлозного волокнистого материала;

г. удаляют способствующий набуханию агент из технологической жидкости с образованием суспензии целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе технологического растворителя;

д. подвергают набухший и необязательно рафинированный целлюлозный волокнистый материал измельчению с высоким усилием сдвига для выделения недериватизированного наноцеллюлозного материала из набухшего и необязательно рафинированного целлюлозного волокнистого материала и образования дисперсии недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя;

е. приводят дисперсию недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя в контакт со сверхкритическим флюидом для удаления технологического растворителя и выделения недериватизированного наноцеллюлозного материала, причем сверхкритический флюид предпочтительно представляет собой сверхкритический диоксид углерода или аммиак;

отличающийся тем, что способствующий набуханию агент представляет собой смесь с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности – глубокий эвтектический растворитель, при этом указанная смесь с низкой температурой фазового перехода, и в частности, глубокий эвтектический растворитель, является растворимой в технологическом растворителе, причем технологический растворитель не обладает солюбилизирующей способностью в отношении целлюлозного волокнистого материала и недериватизированного наноцеллюлозного материала.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что суспензия целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе неводной технологической жидкости содержит от 1 масс. % целлюлозного волокнистого материала до 6 масс. % целлюлозного волокнистого материала, и/или где суспензия целлюлозного волокнистого материала в непрерывной фазе технологического растворителя содержит от 0,1 масс. % целлюлозного волокнистого материала до 4 масс. % целлюлозного волокнистого материала, и предпочтительно от 0,1 масс. % целлюлозного волокнистого материала до 2 масс. % целлюлозного волокнистого материала.

3. Способ по п. 1 или п. 2, отличающийся тем, что неводная технологическая жидкость содержит от 50 масс. % до 95 масс. %, предпочтительно – от 75 масс. % до 95 масс. %, способствующего набуханию агента и/или от 5 масс. % до 50 масс. %, предпочтительно – от 5 масс. % до 25 масс. %, технологического растворителя в пересчете на массу неводной технологической жидкости.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что недериватизированный наноцеллюлозный материал имеет характеристическое отношение, равное по меньшей мере 100.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что целлюлозному волокнистому материалу позволяют набухнуть в неводной технологической жидкости в течение не более четырех часов.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что технологический растворитель имеет вязкость при 25°C, которая ниже вязкости способствующего набуханию агента, причем технологический растворитель предпочтительно имеет вязкость менее 500 мПа·с при 25°C.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что смесь с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности, глубокий эвтектический растворитель, представляет собой бинарную смесь с низкой температурой фазового перехода (LTTM), и в частности – бинарный глубокий эвтектический растворитель, и предпочтительно представляет собой бинарный глубокий эвтектический растворитель в виде соли четвертичного аммония совместно с донором водородной связи, более предпочтительно, галидной соли четвертичного аммония, например, холина галида совместно с донором водородной связи, выбранным из мочевины или этаноламина.

8. Способ получения недериватизированного наноцеллюлозного материала по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что способствующий набуханию агент представляет собой бинарный глубокий эвтектический растворитель в виде холина

хлорида и мочевины или холина хлорида и этаноламина, причем холина хлорид и мочевина или этаноламин присутствуют в молярном соотношении, равном 1:2.

9. Способ получения недериватизированного наноцеллюлозного материала по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что способствующий набуханию агент представляет собой трехкомпонентный глубокий эвтектический растворитель, и предпочтительно, трехкомпонентный глубокий эвтектический растворитель в виде соли четвертичного аммония, например, холина галида, совместно с бинарным донором водородной связи, выбранным из глицерина/DBN или глицерина/DBU в молярном соотношении, равном 1:2:6.

10. Способ получения недериватизированного наноцеллюлозного материала по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что измельчение с высоким усилием сдвига сообщает скорость сдвига, равную по меньшей мере $8 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, предпочтительно – от $34 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ до $62 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$.

11. Способ получения недериватизированного наноцеллюлозного материала по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что целлюлозный волокнистый материал имеет содержание целлюлозы, равное по меньшей мере 90 масс.%, или представляет собой отбеленную древесную целлюлозную массу и предпочтительно имеет содержание лигнина менее 5 масс. %, и предпочтительно имеет содержание лигнина менее 1 масс. %.

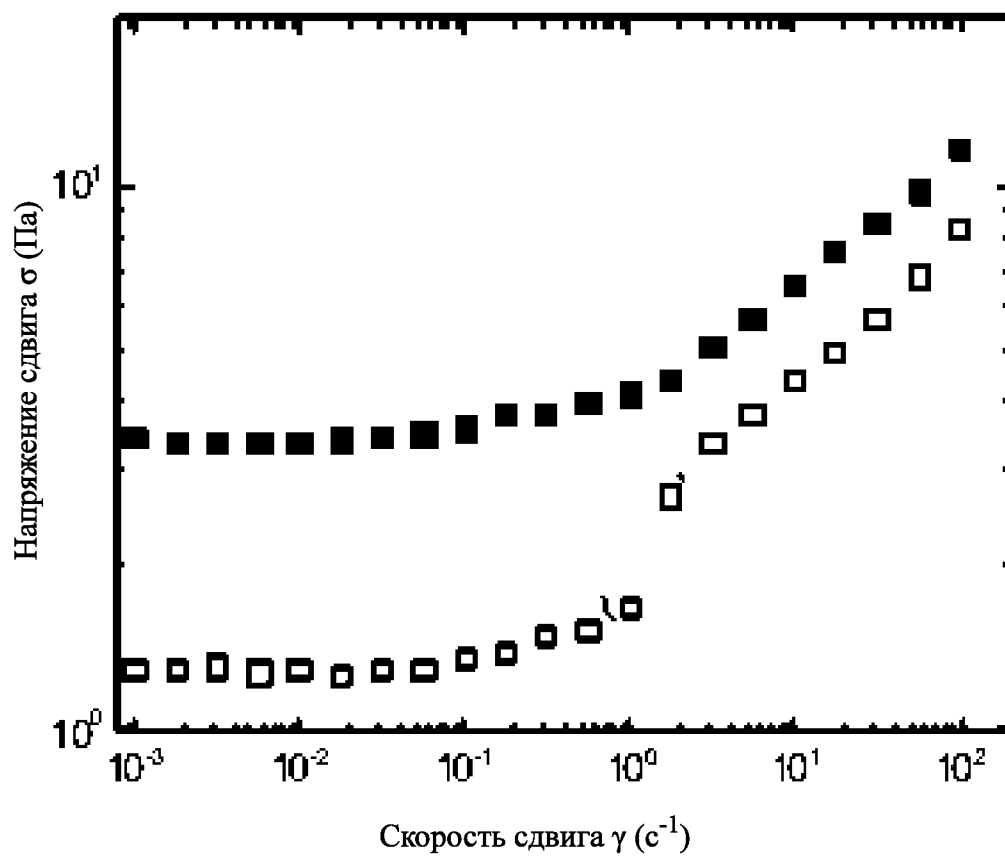
12. Способ получения недериватизированного наноцеллюлозного материала по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что технологический растворитель представляет собой сложный эфир гидроксиалкановой кислоты, и предпочтительно – сложный эфир α -гидроксикарбоновой кислоты, например – этиллактат, или представляет собой низший одно- или многоатомный спирт, например - пропиленгликоль.

13. Способ получения недериватизированного наноцеллюлозного материала по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что недериватизированный наноцеллюлозный материал представляет собой целлюлозное нановолокно (CNF).

14. Способ получения недериватизированного наноцеллюлозного материала по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что дисперсию недериватизированного наноцеллюлозного материала в непрерывной фазе технологического растворителя приводят в контакт со сверхкритическим флюидом для удаления технологического растворителя в аппарате для распылительной сушки.

15. Применение неводной технологической жидкости, содержащей способствующий набуханию агент и технологический растворитель, в способе получения недериватизированного наноцеллюлозного материала по любому из предыдущих пунктов, отличающееся тем, что способствующий набуханию агент представляет собой смесь с низкой температурой фазового перехода (LTТМ), и в частности – глубокий эвтектический растворитель, при этом указанная смесь с низкой температурой фазового перехода (LTТМ), и в частности, глубокий эвтектический растворитель, является растворимой в технологическом растворителе, причем технологический растворитель не обладает солюбилизирующей способностью в отношении целлюлозного волокнистого материала и недериватизированного наноцеллюлозного материала.

16. Недериватизированный наноцеллюлозный материал, полученный способом по любому из пунктов с 1 по 14, имеющий характеристическое отношение, равное по меньшей мере 100, причем недериватизированный целлюлозный материал предпочтительно находится в форме порошка.



ФИГ. 1