(51) M<sub>П</sub>K **D21H 17/21** (2006.01)

(11)

#### ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

### (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) CIIK **D21H 17/21** (2021.01)

(21)(22) Заявка: 2020124464, 14.07.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента: 14.07.2020

Дата регистрации: 15.09.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.07.2020

(45) Опубликовано: 15.09.2021 Бюл. № 26

Адрес для переписки:

191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, отдел интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Смирнова Екатерина Григорьевна (RU), Малиновская Галина Кирилловна (RU), Хрипунов Альберт Константинович (RU), Мигунова Александра Владимировна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна" (RU)

S

ယ

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2633535 C1, 13.10.2017. RU 2159304 C2, 20.11.2000. RU 2426828 C1, 20.08.2011. WO 2011009997 A3, 27.01.2011. WO 2012003316 A1, 05.01.2012.

#### (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БУМАГИ АЭРОДИНАМИЧЕСКОГО ФОРМОВАНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к целлюлознобумажной промышленности и предназначено для обработки волокнистого слоя компонентом наноуровневых размеров при получении аэродинамическим способом формования бумаги картографической и, реставрационной бумаги, преимущественно. Способ получения бумаги аэродинамического формования, включающий увлажнение целлюлозного полуфабриката водой 48-50%, получение до влажности аэровзвеси влагонасыщенной волокон, образование волокнистого слоя, увлажнение волокнистого слоя раствором связующего между двух сукон, прессование и сушку полотна бумаги, отличающийся тем, что на одну сторону сформованного волокнистого увлажнении с использованием антиадгезионного материала наносят в качестве связующего наносуспензию бактериальной целлюлозы, синтезированной штаммом Komagataeibacter rhaeticus (ЦКR) B-13015 при концентрации суспензии 0,1±0,01%, в количестве 0,3-1,5% от массы абсолютно сухой хвойной или лиственной Техническим целлюлозы. результатом изобретения является способ аэродинамического изготовления бумаги равномерным односторонним нанесением наносуспензии бактериальной целлюлозы на сформованный волокнистый слой, увлажнения бумажного полотна водой, прессования и сушки бумаги, что обеспечивает повышение показателей бумаги по значениям разрывной длины и сопротивлению излому. 5 табл., 2 ил.

S S

2



FEDERAL SERVICE FOR INTELLECTUAL PROPERTY (51) Int. Cl. **D21H 17/21** (2006.01)

### (12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC D21H 17/21 (2021.01)

(21)(22) Application: **2020124464**, **14.07.2020** 

(24) Effective date for property rights:

14.07.2020

Registration date: 15.09.2021

Priority:

(22) Date of filing: 14.07.2020

(45) Date of publication: 15.09.2021 Bull. № 26

Mail address:

191186, Sankt-Peterburg, ul. Bolshaya Morskaya, 18, Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj universitet promyshlennykh tekhnologij i dizajna, otdel intellektualnoj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Smirnova Ekaterina Grigorevna (RU), Malinovskaya Galina Kirillovna (RU), Khripunov Albert Konstantinovich (RU), Migunova Aleksandra Vladimirovna (RU)

(73) Proprietor(s):

federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj universitet promyshlennykh tekhnologij i dizajna" (RU)

### (54) METHOD FOR PRODUCING AERODYNAMIC PAPER

(57) Abstract:

S

S

2

FIELD: pulp and paper industry.

SUBSTANCE: invention relates to the pulp and paper industry and is intended for processing a fibrous layer with a component of nanoscale dimensions when receiving by aerodynamic method of forming paper, cartographic and restoration paper, mainly. Disclosed is a method of producing paper for aerodynamic forming, including moistening a cellulose semi-finished product with water to a moisture content of 48-50%, obtaining a moisture-saturated air suspension of fibers, forming a fibrous layer, moistening a fibrous layer with a binder solution between two felts, pressing and drying a paper web, characterized in that on one side of the formed the fibrous layer, when moistened with the use of an anti-adhesive material, is applied as a binder to a nanosuspension of bacterial cellulose synthesized by the Komagataeibacter rhaeticus (CCR) B-13015 strain at a suspension concentration of 0.1 - 0.01%, in an amount of 0.3-1.5% by weight absolutely dry softwood or hardwood pulp.

EFFECT: technical result of the invention is a method of aerodynamic paper making with uniform one-sided application of bacterial cellulose nanosuspension onto the formed fibrous layer, wetting the paper web with water, pressing and drying the paper, which provides an increase in paper performance in terms of breaking length and fracture resistance.

1 cl, 5 tbl, 2 dwg

S

ယ

Изобретение относится к целлюлозно-бумажной промышленности и предназначено для обработки волокнистого слоя компонентом наноуровневых размеров при получении аэродинамическим способом формования бумаги картографической и реставрационной бумаги, преимущественно. Известен аэродинамический способ изготовления бумаги для глубокой печати (патент RU 2100508, D21H 27/00, 27/10, D21F 11/00, D21B 1/00, Терентьев О.А., Дробосюк В.М., опубл. 27.12.1997), пример 1, 2 включающий подготовку влагонасыщенной аэровзвеси исходною волокнистого полуфабриката (листовая беленая сульфатная хвойная целлюлоза со степенью помола 36°ШР) путем равномерного увлажнения водой, разделение на отдельные волокна, смешение с диспергированным волокном, обработанным 2%-ным водным раствором крахмала и сульфатом алюминия и формование из целлюлозной смеси волокнистого слоя на формующей сетке. Сформированный слой перед прессованием обрабатывают водой. пример 4, 5, включающий увлажнение целлюлозного полуфабриката до влажности 50% раствором полиакриламида концентрацией 0,1%, диспергирование целлюлозы до образования волокнистой аэровзвеси, смешение аэровзвеси волокон целлюлозы с аэровзвесью наполнителя, обработанного канифольным клеем в количестве 0,5% масс, формование бумажного полотна, его увлажнение водой, прессование и сушку.

Основными недостатками указанного изобретения является то, что целлюлозный полуфабрикат предварительно подвергают размолу в водной среде (пример 1, 2), а обработку целлюлозы химическими связующими веществами проводят перед формованием волокнистого слоя, что снижает активность связующих из-за частичного высыхания поверхности волокна в процессе образования волокнистого слоя во всех представленных примерах. Наиболее близким заявляемому изобретению (способомпрототипом по технической сущности является способ введения наполнителя при аэродинамическом формовании бумаги [RU 2633535 D21H 19/06, D21H 23/40, D21H 27/ 22, Малиновская Г.К., Литвинова Л.В., опубл. 13.10.2017]. Сущность изобретения заключается в способе мелования бумаги аэродинамическою формования, включающем увлажнение целлюлозной папки лиственной или хвойной целлюлозы до влажности 48-50%, получение влагонасыщенной аэровзвеси волокон, образование волокнистого слоя, напыление мела размером частиц 4,5-5,5 мкм на одну из поверхностей сформованного волокнистого слоя перед стадией увлажнения между сукнами, двухстороннее увлажнение волокнистого слоя с поверхностным слоем наполнителя связующим - водным раствором крахмала концентрацией 1,0%.

На бумаге образуется поверхностный слой из модифицированного мела, обработка слоя водным раствором крахмала с двух сторон при увлажнении обеспечивает высокую адгезию покрытия к основе, что повышает стойкость бумаги к выщипыванию. В указанном изобретении аэродинамического формования бумаги необходимо применение связующего вещества для создания адгезионной связи между мелованным слоем и поверхностью бумаги.

Из бумаги с односторонним мелованным слоем изготавливают продукцию краткосрочного использования (афиши, билеты, этикетки), в отличие от бумаги длительного и интенсивного использования (картографической и реставрационной).

40

Задачей заявляемого решения является повышение показателей прочности бумаги длительного использования (картографической и реставрационной), за счет образования дополнительных водородных связей и возрастания межфазного взаимодействия между волокнистым слоем из растительной целлюлозы и бактериальной целлюлозы (компонента наноуровневого размера) в качестве связующего, что обеспечивает стойкость бумаги к изгибам, заломам и истиранию.

Поставленная задача достигается тем, что получение бумаги аэродинамического формования включает увлажнение целлюлозного полуфабриката водой до влажности 48-50%, получение влагонасыщенной аэровзвеси волокон, образование волокнистого слоя, нанесение в качестве связующего при увлажнении с использованием антиадгезионного материала на одну сторону волокнистого слоя наносуспензии бактериальной целлюлозы (БЦ), синтезированной штаммом Komagalacibacter rhaeticus B-13015 со степенью полимеризации БЦ 2500 ед., степенью кристалличности БЦ 85%, в количестве 0,3-1,5% от массы абсолютно сухой целлюлозы. Наносуспензию БЦ получают путем размола нано-гель пленки в дезинтеграторе при 15000±50 об/мин при концентрации суспензии 0,1±0,01% в течение 10±1 мин.

В качестве нанокомпонента применена бактериальная целлюлоза, синтезированная штаммом Komagataeibacter rhaeticus (ЦКR) B-13015 Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов. Согласно методике, представленной в литературе [Malcolm R., Brown J.R. The Biosynthesis of cellulose, J.M.S. - Pure Appl. Chem., А 33 (10), pp.1345-1373 (1996)] бактериальную целлюлозу получают биосинтезом в виде нано-гель пленки, очищают от питательной среды многократным кипячением в 0,5% водном растворе NaOH и тщательно промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Из этого литературного источника известно, что в указанных условиях биосинтеза образуется нано-гель пленка в виде целлюлозных лент, у которых два размера из трех наноуровневые (ширина 50-100 нм и толщина - 13-15 нм). И по этой причине нано-гель пленка БЦ достаточно прочно удерживает воду при соотношении сухого вещества и воды ~1/100.

Известно использование бактериальной целлюлозы для получения бумаги традиционного (мокрого) формования в качестве упрочняющего агента. Например, в патенте [СА №1.279.450, Johnson Donald C, Neogi Amar N., 1991] описан способ использования БЦ в качестве связующего для получения нетканых и бумагоподобных материалов из различных волокон, в том числе растительного происхождения. Определено оптимальное количество вводимой в массу БЦ = 20%. Также заявлен способ культивирования БЦ в динамических условиях. В патенте [РФ №2415221 D21H 27/12; D21H 17/25; C12S 3/08, Журавлева Н.М., Сажин Б.И., Смирнова Е.Г., Хрипунов А.К., Ткаченко А.А., опубл. 27.03.2011] описан способ применения БЦ в композиции электроизоляционной бумаги в количестве 2-10%, с целью повышения ее механической прочности и термостойкости. При этом БЦ вводят в бумажную массу в процессе подготовки, фрагменты БЦ равномерно распределены в структуре бумаги и не образуют на поверхности листа пленочного покрытия. Такие бумаги могут использоваться, например, для мелования и как электроизоляционные.

В заявляемом решении нано-гель пленку БЦ размалывают в дезинтеграторе и в виде разбавленной до концентрации 0,1±0,01% наносуспензии наносят при увлажнении волокнистого слоя, используя антиадгезионный материал, с образованием равномерного покрытия наносуспензией БЦ одной стороны поверхности волокнистого слоя, с целью повышения механической прочности бумаги длительного срока использования и повышения износостойкости бумаги при сминании и многократных изгибах листов. Дополнительный поверхностный слой из целлюлозы бактериального происхождения делает сформованную аэродинамическим способом бумагу многослойной.

Способ обработки волокнистого слоя наносуспензией БЦ был реализован на установке, схематически представленной на фиг. 1, где 1 - волокнистый слой аэроформования; 2 - слой водной суспензии бактериальной целлюлозы; 3

антиадгезионный материал (парафил); 4 - водонасыщенное сукно; 5 сухое сукно; 6 - верхний вал вальцового пресса.

На фиг. 2 представлена схема процесса аэродинамического формования бумаги, где 7 - диспергатор, 8 - формующая сетка, 9 - узел увлажнения волокнистого слоя, 10 - узел прессования, вальцовый пресс, 11 - сушильные цилиндры.

В качестве полуфабрикатов для получения бумаги аэродинамического формования используют целлюлозную папку сульфатной хвойной целлюлозы марки ХБ-1 (Россия, Архангельский ЦБК) и лиственную беленую целлюлозу из эвкалипта (Бразилия, VCP).

Подготовка наносуспензии бактериальной целлюлозы

10

Для введения наносуспензии бактериальной целлюлозы, синтезированной штаммом Komagataeibacter rhaeticus, на поверхность бумаги аэродинамического формования проводят размол нано-гель пленки в воде в соотношении пленка : вода (1:100) в дезинтеграторе JTC OmniBlend ITM-767 Апри 15000±50 об/мин в течение 10±1 мин. Полученную волокнистую суспензию разбавляют водой до концентрации 0,1±0,01% Разбавленная наносуспензия бактериальной целлюлозы обеспечивает получение тонкого слоя БЦ на антиадгезионном материале и равномерное покрытие сформованного волокнистого слоя наносуспензией БЦ.

Готовят "покровный слой" (фиг. 1), состоящий из влагонасыщенного сукна (поз. 4), парафила (поз. 3) и слоя наносуспензии БЦ (поз. 2):на влажное сукно накладывают антиадгезионный материал - фторопластовую или полипропиленовую пленку, например, парафил (Parafil RT-30) плотно прилегающий к водонасыщенному сукну, на парафил наносят шабером (па фиг. 1 не показан) слой наносуспензии БЦ. Слой наносуспензии равномерно распределяют по поверхности парафила. Количество нанесенной на парафил наносуспензии БЦ дозируют шабером в диапазоне 0,3-1,5% от массы сформованного волокнистого слоя.

Процесс аэродинамического формования бумаги (фиг. 2).

Формуют бумагу массой 80, 100, 110, 130 г/м $^2$  следующим образом. Целлюлозу растительного происхождения в виде папки влажностью 48-50% разделяют на волокна в диспергаторе (7), волокнистый слой формуют на сетке (8), переводят на сухое сукно (фиг. 1, поз. 5), сверху на волокнистый слой верхним валом вальцового пресса (фиг. 1, поз. 6) накатывают "покровный слой" и волокнистый слой между сухим и влажным сукнами подают в вальцовый пресс (9) для увлажнения. В прессе осуществляют вертикальный отбор воды из верхнего водо-насыщенного сукна в сухое нижнее сукно, исключая размыв волокнистого слоя. Отжимаемая из сукна вода переносит наносуспензию БЦ на поверхность волокнистого слоя. Присутствие парафила с одной стороны "покровного слоя" позволяет полностью перенести заданное количество наносуспензии БЦ на поверхность волокон целлюлозы. При выходе волокнистого слоя из зоны прессования антиадгезионный материал удаляют, волокнистый слой прессуют в вальцовом прессе (10) в сухих прессовых сукнах и сушат на сушильных цилиндрах (11) при температуре 100°С. Процесс прессования способствует проникновению отдельных волокон БЦ в структуру бумаги, взаимодействию с целлюлозными волокнами и развитию межфазной адгезии.

Заявляемый способ отличается от способа-прототипа использованием БЦ как наноуровнего компонента бумажной композиции в качестве нового связующего вещества при получении бумаги аэродинамическим способом и применение антиадгезионного материала для нанесения на волокнистый слой при увлажнении тонкого слоя наносуспензии БЦ.

Техническим результатом настоящего изобретения является способ

аэродинамического изготовления бумаги с равномерным односторонним нанесением наносуспензии БЦ на сформованный волокнистый слой, увлажнения бумажного полотна водой, прессования и сушки бумаги, что обеспечивает повышение показателей по разрывной длине и сопротивлению излому.

## Пример 1

5

10

15

20

Из полуфабриката сульфатной хвойной целлюлозы формуют волокнистый слой массой  $80\pm5$  г/м<sup>2</sup>. Количество вводимой наносуспензии БЦ на поверхность волокнистого слоя дозируют из расчета 0.3-1.2% от массы а.с. целлюлозы.

Пример 2. Способ осуществляют по примеру 1, но масса образца бумаги 110±5 г/м<sup>2</sup>.

Пример 3. Способ осуществляют по примеру 1, но масса образца бумаги  $130\pm5$  г/м<sup>2</sup>.

Пример 4. Способ осуществляют по примеру 1, но в качестве целлюлозного полуфабриката используют беленую целлюлозу из эвкалипта, а количество вводимой наносуспензии БЦ на поверхность дозируют из расчета 0,5-1,5% от массы а.с. целлюлозы.

Пример 5. Способ осуществляют по примеру 4, но масса образна бумаги  $100\pm5$  г/м<sup>2</sup>. ПРИМЕР 1

№ 11/11	Содержание БЦ в образце, %	Разрушающее усилие, Н	Разрывная длина, м
ł	0,3	20,4	1450
2	0,9	23,0	1600
3	1,2	28,0	2200

Данные таблицы (пример 1) показывают, что с увеличением содержания в бумаге бактериальной целлюлозы от 0,3 до 1,2% механические показатели бумаги повышаются: разрушающее усилие в 2,4 раза, разрывная длина в ~2,5 раза по сравнению с необработанной бумагой.

### ПРИМЕР 2

<i>№</i> п/п	Содержание БЦ в образце, %	Разрушающее усилие, Н	Разрывная длина, м	Сопротивление излому, (число двойных перегибов)
4	0,3	23,8	1450	5
5	0,7	25,4	1550	7
6	0,8	27,1	1650	8
7	1,0	28,0	1700	10
8	1,2	29,8	1850	12

Данные таблицы (пример 2) показывают, что с увеличением содержания в бумаге бактериальной целлюлозы от 0.3 до 1.2% механические показатели бумаги повышаются: разрывная длина в  $\sim$ 2 раза, сопротивление излому в 6 раз по сравнению с необработанной бумагой.

### ПРИМЕР 3

<b>№</b> 11/11	Содержание БЦ в образце, %	Разрушающее усилие, Н	Разрывная длина, м	Сопротивление излому, (число двойных перегибов)	Капиллярная впитываемость. мм
. 9	0,3	24,1	1200	12	114
10	0,6	26,8	1300	18	106
11	0,9	30,1	1500	24	102
12	1,2	30,5	1600	47	93

25

35

30

45

40

Данные таблицы (пример 3) показывают, что с увеличением содержания в бумаге бактериальной целлюлозы от 0.3 до 1.2% механические показатели повышаются: разрушающее усилие в ~1.4 раза, разрывная длина в ~1.5 раза, сопротивление излому в 7.8 раза. Капиллярная впитываемость снизилась в 1.3 раза по мере увеличения бактериальной целлюлозы от 0.3 до 1.2%, что коррелирует с увеличением разрушающего усилия.

### ПРИМЕР 4

10

20

25

<b>№</b> п/п	Содержание БЦ в образце, %	Разрушающее усилие, Н	Разрывная длина, м	Капиллярная впитываемость, мм	
13	0,5	25,2	1950	96	
14	1,0	29,5	2250	92	
15	1,5	30,6	2300	89	

Данные таблицы (пример 4) показывают, что с увеличением бактериальной целлюлозы от 0,5 до 1,5% показатели механической прочности бумаги повышаются: разрушающее усилие в ~1,3 раза, разрывная длина в ~1,3 раза. Капиллярная впитываемость снизилась в ~1,45 раза с увеличением содержания в бумаге бактериальной целлюлозы от 0,5 до 1,5% по сравнению с необработанной связующим веществом бумагой.

### ПРИМЕР 5

№ п/п	Содержание БЦ в образце, %	Разрушающее усилие, Н	Разрывная длина, м
16	0,5	29,8	1900
17	0,9	34,4	2050
18	1,3	39,1	2200
19	1,5	41,0	2500

Данные таблицы (пример 5) показывают, что с увеличением содержания в бумаге бактериальной целлюлозы от 0,5 до 1,5% механические показатели увеличиваются: разрушающее усилие в ~2,0 раза, разрывная длина в ~1,85 раза.

Представленные примеры показывают, что применение в композиции бумаги незначительных количеств бактериальной целлюлозы (0,3-1,5% от массы абсолютно сухого волокна) способствует повышению показателей механической прочности бумаги разной массоемкости, полученной из неразмолотых хвойной и лиственной целлюлоз. Предложенный способ изменяет технологию введения связующего на поверхность волокнистого слоя с одной стороны с использованием антиадгезионного материала и применяет новый тип связующего (наносуспензию бактериальной целлюлозы), что дает возможность получать бумагу длительного и интенсивного использования (картографическую, реставрационную) аэродинамическим способом формования.

### (57) Формула изобретения

Способ получения бумаги аэродинамического формования, включающий увлажнение целлюлозного полуфабриката водой до влажности 48-50%, получение влагонасыщенной аэровзвеси волокон, образование волокнистого слоя, увлажнение волокнистого слоя раствором связующего между двух сукон, прессование и сушку полотна бумаги, отличающийся тем, что на одну сторону сформованного волокнистого слоя при увлажнении с использованием антиадгезионного материала наносят в качестве связующего наносуспензию бактериальной целлюлозы, синтезированной штаммом

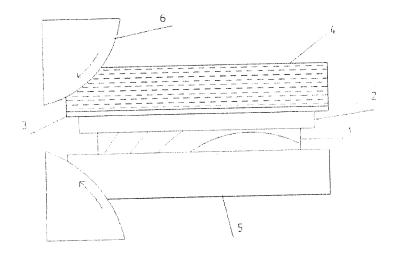
# RU 2 755 301 C1

Komagataeibacter rhaeticus (ЦКR) B-13015 при концентрации суспензии  $0,1\pm0,01\%$ , в

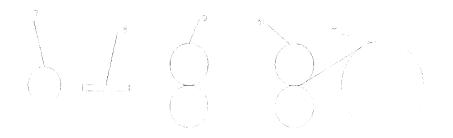
	количестве 0,3-1,5 % от массы абсолютно сухой хвойной или лиственной целлюлозы
5	
10	
15	
20	
25	
30	
35	

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2