

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

801-97

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **01. 07. 96**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **17.07.95**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **95/9502630**

(33) Země priority: **SE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **11. 06. 97**
(Věstník č. 6/97)

(86) PCT číslo: **PCT/SE96/00874**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/04168**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

D 21 H17/29

(71) Přihlášovatel:

SVERIGES STÄRKELSEPRODUCENTER,
FÖRENING UPA, Karlshamn, SE;

(72) Původce:

Wikström Olle, Kristianstad, SE;

(74) Zástupce:

Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1,
11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

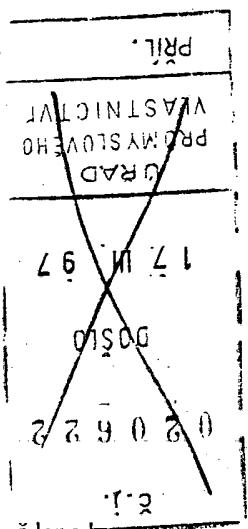
Retenční činidlo

(57) Anotace:

Použití škrobu amylopektinového typu získaného z bramboru, který byl modifikován pomocí genového inženýrství za účelem potlačení tvorby škrobu amylozového typu, případně spolu s aniontovou složkou, pro zvýšení retence přidaného k základní surovině při výrobě papíru.

CZ 801-97 A3

PV 801-97



Retenční činidlo

Oblast techniky

Vynález se týká použití kationtového škrobu amylopektinového typu získaného brambor jako retenci-zlepšujícího činidla v papírenství. Vynález se přesněji týká použití kationtového škrobu amylopektinového typu získaného z bramboru, který byl modifikován pomocí genového inženýrství za účelem potlačení tvorby amylového škrobu, nebo jeho derivátů ke zvýšení retence v papírenství. Vynález se dále týká komplexu mezi kationtovým škrobem amylopektinového typu a aniontovou složkou.

Dosavadní stav techniky

V papírenském průmyslu se stále větší část vláken kontinuálně nahrazuje levnějšími složkami, jakými jsou například minerální plniva, zejména křída nebo kaolin. Vyšší obsahy těchto plniv si žádají použití retenčního systému. Výraz „retence“ definuje množství složky přítomné v původní směsi, které zůstane v této směsi v určitém stupni zpracování nebo v konečném produktu.

Při běžné použití kationtového škrobu v papírenském průmyslu se škrob musí rozpustit buď vsádkovým přibližně 20 minutovým vařením při teplotě 95°C a intenzivním míchání, nebo kontinuálním vařením v tak zvaném tryskovém autoklávu při 110 až 130°C. Pokud má být škrob rozpuštěn, jsou tyto varné

metody nezbytné. Nevýhodou těchto varných metod je však to, že snižují molekulovou hmotnost škrobu a zhoršuje tak retenci v papírenství. Pokud se použijí nízké teploty vznikne namísto roztoku něco mezi disperzí a roztokem, co obsahuje zbytky nabobtnalých škrobových granulí a/nebo jejich fragmenty. Takové škrobové roztoky podstatně zhoršují odvodňování a snižují pevnost pro libovolné množství dodaného škrobu. Z toho vyplývá, že je třeba tyto problémy existující v papírenském průmyslu řešit.

Podstata vynálezu

Podstata vynálezu

Cílem vynálezu je eliminovat výše zmíněné problémy použitím činidla udílejícího vysokou retenci, uspokojivé odvodňování a vysokou pevnost. Tohoto cíle lze dosáhnout použitím retenci-zvyšujícího činidla druhu zmíněného v úvodní části a které navíc vykazuje vlastnosti definované v příložených nárocích.

V souladu s vynálezem se škrob amylopektinového typu a jeho deriváty tedy používají jako retenci-zvyšující činidlo v papírenství.

Výraz „škrob amylopektinového typu“, jak je použit v celém popisu, označuje škrob získaný z brambory, která byla modifikována pomocí genového inženýrství s cílem potlačit tvorbu škrobu amyložového typu. Výraz „jeho deriváty“ označuje škrob amylopektinového typu, který byl od tohoto typu chemicky, fyzikálně a/nebo enzymaticky odvozen. Obsah

chemicky, fyzikálně a/nebo enzymaticky odvozen. Obsah amylopektinu ve škrobu amylopektinového typu přesahuje 95%, výhodně přesahuje 98%. Zbývající složkou škrobu amylopektinového typu je amyloza.

Podrobnější popis výše zmíněného škrobu amylopektinového typu a jeho derivátů a způsobu, kterým je lze produkovat, lze nalézt ve švédské patentovém dokumentu 9004096-5 (Amylogene HB).

Výraz „retenci-zvyšující činidlo“, jak je použit v celé přihlášce, označuje činidlo, které kromě toho, že zvyšuje retenci, rovněž zlepšuje odvodňování a zvyšuje pevnost při výrobě papíru.

Před použitím podle vynálezu by měl být škrob amylopektinového typu podroben chemické modifikaci, při které by se substituoval kationtovými skupinami. Pro tento účel se používají amonné sloučeniny, kterými jsou výhodně terciální ammoniové sloučeniny, ale rovněž lze použít primární nebo terciální. Chemické složení zásobního systému použitého při výrobě papíru určí stupeň substituce škrobu amylopektinového typu potřebný pro získání optimálních výsledků. Stupeň substituce tedy leží mezi 0,01 a 0,30 (mezi 0,09 a 2,5%, vztaženo na obsah dusíku), výhodně mezi 0,02 až 0,20 (mezi 0,18 a 1,6%, vztaženo na množství dusíku).

Příprava kationtového škrobu amylopektinového typu je důležitá, protože křivka rozpustnosti škrobu amylopektinového typu se od křivky rozpustnosti klasického

bramborového škrobu silně liší. Rozpouštění kationtového škrobu amylopektinového typu by mělo probíhat při minimálním třením, vsádkové nebo kontinuálně v teplotním rozmezí od 60 do 130°C, výhodně v teplotním rozmezí od 65 do 95°C. Tento způsob rozpouštění poskytne roztok škrobu amylopektinového typu se zachovalou molekulovou hmotností a prostý nabobtnalých škrobových granulí nebo jejich zbytků. Výsledkem je dobře vyvařený roztok poskytující vysokou retenci a rychlé odvodnění, navzdory nižší spotřebě energie, než při přípravě klasického kationtového škrobu.

V papírenství se kationtový škrob amylopektinového typu přidává za stálého míchání do zásobního systému, čímž se zajistí jeho dobré vmíchání do systému před výrobou papíru. U jednoho provedení podle vynálezu je kationtový škrob amylopektinového typu zkombinován s aniontovou složkou, například koloidní kyselinou křemičitou, aniontovým polyakrylamidem nebo bentonitem a v tomto případě se složky přidávají do systému jednotlivě za stálého míchání, čímž se zajistí, že mohou vzájemně reagovat s dalšími složkami uvedeného zásobního systému.

Množství aditiv potřebná pro dosažení požadovaného účinku budou záviset na složení zásobního systému. Vhodné je přidání 1 až 50 kg kationtového škrobu amylopektinového typu/tunu papíru, výhodně 1 až 20 kg/tunu papíru.

Jak již bylo uvedeno, vynález poskytuje podstatně zvýšené úrovně retence s ohledem na přidané plnivo a jemné frakce vláknitého materiálu. Kromě toho umožňuje zachovat konečnému papíru jeho pevnost navzdory velkým množstvím

přidaného plniva. Kromě toho lze podstatně zkrátit dobu potřebnou pro odvodnění navzdory tomu, že byl škrob amylopektinového typu za účelem poskytnutí maximální retence rozpuštěn, tj. jeho viskozita je maximální. Další výhodou plynoucí ze způsobu podle vynálezu je to, že je aplikovatelný na všechny typy a množství papírových a lepenkových produktů.

Dříve již bylo známe použití kationtového škrobu amylopektinového typu v papírenství, například škrobu voskového kukuřičného typu, ale praktické testy, v průběhu kterých se studovala důležitost způsobu přípravy v kombinaci s křivkou rozpustnosti amylopektinu, ukázaly překvapivě pozitivní účinky současného poskytnutí vysoké retence, uspokojivého odvodňování a dostatečné pevnosti.

Níže uvedené příklady popisují použití podle vynálezu podrobněji. Příklady 1 až 3 popisují samostatné použití škrobu amylopektinového typu a příklady 4 až 6 popisují provedení podle kterého se škrob použije společně s aniontovou složkou.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

V tomto příkladu se provedly laboratorní studie v tak zvaném DDA zařízení (Dynamic Drainage Analyser) s cílem vyhodnotit vliv kationtového škrobu amylopektinového typu

na retenci. Papírovina ze zásobního systému tvořeného 50% zcela bělené chemické papíroviny z tvrdého dřeva a 50% zcela bělené chemické papíroviny z měkkého dřeva se rozemlela na 25°SR. Do zásobního systému se přidá 40% křídý jako plniva. pH hodnota zásobního systému se nastavila na 8,2 a naměřenou vodivostí bylo 600 μ S. Před testováním v DDA zařízení se zásobní systém naředil na koncentraci 2g/l. Měření retence, určování koncentrace a obsahu sušiny se prováděly na vsádkovém zásobním systému, stejně jako na vodě, která odtékala prostřednictvím drátu. Kationtový škrob amylového typu mající stupeň substituce 0,05 se porovnával s tradičním kationtovým bramborovým škrobem majícím stejný stupeň substituce. Kationtový amylopektin a kationtový škrob se rozpustily při celé řadě různých teplot v rozmezí od 60 do 130°C a přidaná množství činila 2,5, 5, 10,0 resp. 15,0 kg/tunu. Optimální příprava a přidání kationtového škrobu amylopektinového typu resp. bramborového škrobu poskytlo zlepšení celkové retence přibližně o 10% a retence plniva přibližně o 40% pokud se použil kationtový škrob amylopektinového typu.

Příklad 2

V tomto příkladu se provedly laboratorní studie v tak zvaném DDA zařízení (Dynamic Drainage Analyser) s cílem vyhodnotit vliv kationtového škrobu amylopektinového typu na retenci. Papírovina ze zásobního systému tvořeného 50% zcela bělené chemické papíroviny z tvrdého dřeva a 50% zcela bělené chemické papíroviny z měkkého dřeva se rozemlela na 25°SR. Do zásobního systému se přidá 40% křídý jako

plniva. pH hodnota zásobního systému se nastavila na 8,2 a naměřenou vodivostí bylo 600 μ S. Před testováním V DDA zařízení se zásobní systém naředil na koncentraci 2g/l. Měření retence, určování koncentrace a obsahu sušiny se prováděly na vsádkovém zásobním systému, stejně jako na vodě, která odtékala prostřednictvím drátu. Kationtový škrob amylového typu mající stupeň substituce 0,05 se porovnával s tradičním kationtovým bramborovým škrobem majícím stejný stupeň substituce. Kationtový amylopektin a kationtový škrob se rozpustily při celé řadě různých teplot v rozmezí od 60 do 130°C a přidaná množství činila 2,5, 5, 10,0 resp. 15,0 kg/tunu. Testy ukázaly, že kationtový typ amylopektinového typu, který byl rozpuštěn poskytl maximální retenci a současně zachoval rychlé odvodňování v porovnání s případem tradičního kationtového škrobu, který za stejných podmínek odvodňování zpomaloval.

Příklad 3

V tomto příkladu se provedly laboratorní studie v tak zvaném DDA zařízení (Dynamic Drainage Analyser) s cílem vyhodnotit vliv kationtového škrobu amylopektinového typu na retenci. Papírovina ze zásobního systému tvořeného 50% zcela bělené chemické papíroviny z tvrdého dřeva a 50% zcela bělené chemické papíroviny z měkkého dřeva se rozemlela na 25°SR. Do zásobního systému se přidá 40% křídý jako plniva. pH hodnota zásobního systému se nastavila na 8,2 a naměřenou vodivostí bylo 600 μ S. Před testováním V DDA zařízení se zásobní systém naředil na koncentraci 2g/l. Měření retence, určování koncentrace a obsahu sušiny se prováděly

na vsádkovém zásobním systému, stejně jako na vodě, která odtékala prostřednictvím drátu. Kationtový škrob amylového typu mající stupeň substituce 0,05 se porovnával s tradičním kationtovým bramborovým škrobem majícím stejný stupeň substituce. Kationtový amylopektin a kationtový škrob se rozpustily při celé řadě různých teplot v rozmezí od 60 do 130°C a přidaná množství činila 2,5, 5, 10,0 resp. 15,0 kg/tunu. Množství amylopektinu a škrobu zachycených v papírovinovém koláči se stanovilo metodou, podle které se polymer degraduje na glukózu pomocí dvou enzymů. Stanovení obsahu přítomné glukózy se následně provede v HPLC systému (vysokotlaké kapalinové chromatografie). Tyto studie ukázaly význam vysoké viskozity (molekulové hmotnosti) pro vysoký stupeň adsorpce. Kationtový škrob amylopektinového typu vykazuje, jak již bylo zmíněno dříve, vynikající vlastnosti a proto může být připraven takovým způsobem, který umožní dosáhnout vysoké retence a uspokojivého odvodňování, ale rovněž on sám bude vykazovat značnou adsorpčnost.

Příklad 4

V tomto příkladu se provedly laboratorní studie v tak zvaném DDA zařízení (Dynamic Drainage Analyser) s cílem vyhodnotit vliv kationtového škrobu amylopektinového typu na retenci. Jako aniontová složka se použije koloidní kyselina křemičitá. Papírovina ze zásobního systému tvořeného 50% zcela bělené chemické papíroviny z tvrdého dřeva a 50% zcela bělené chemické papíroviny z měkkého dřeva se rozemlela na 25°SR. Do zásobního systému se přidá 40% křidy jako

plniva. pH hodnota zásobního systému se nastavila na 8,2 a naměřenou vodivostí bylo 600 μS . Před testováním V DDA zařízení se zásobní systém nařadil na koncentraci 2g/l. Měření retence, určování koncentrace a obsahu sušiny se prováděly na vsádkovém zásobním systému, stejně jako na vodě, která odtékala prostřednictvím drátu. Kationtový škrob amylového typu mající stupeň substituce 0,05 se porovnával s tradičním kationtovým bramborovým škrobem majícím stejný stupeň substituce. Kationtový amylopektin a kationtový škrob se rozpustily při celé řadě různých teplot v rozmezí od 60 do 130°C a přidaná množství činila 2,5, 5, 10,0 resp. 15,0 kg/tunu. K systému se přidalo dostatečné množství koloidní kyseliny křemičité, aby se zajistilo, že se poměr kationtového škrobu amylopektinového typu a tradičního kationtového škrobu ke koloidní kyselině křemičité bude pohybovat v rozmezí od 1,5:1 do 10:1. Optimální příprava a přidání kationtového škrobu amylopektinového typu resp. bramborového škrobu a koloidní kyseliny křemičité poskytly zlepšení celkové retence přibližně o 25% a retence plniva přibližně o 70% pokud se použil kationtový škrob amylopektinového typu.

Příklad 5

V tomto příkladu se provedly laboratorní studie v tak zvaném DDA zařízení (Dynamic Drainage Analyser) s cílem vyhodnotit vliv kationtového škrobu amylopektinového typu na retenci. Jako aniontová složka se použije koloidní kyselina křemičitá. Papírovina ze zásobního systému tvořeného 50% zcela bělené chemické papíroviny z tvrdého dřeva a 50% zcela

bělené chemické papíroviny z měkkého dřeva se rozemlela na 25°SR. Do zásobního systému se přidá 40% křídly jako plniva. pH hodnota zásobního systému se nastavila na 8,2 a naměřenou vodivostí bylo 600 μ S. Před testováním V DDA zařízení se zásobní systém naředil na koncentraci 2g/l. Měření retence, určování koncentrace a obsahu sušiny se prováděly na vsádkovém zásobním systému, stejně jako na vodě, která odtékala prostřednictvím drátu. Kationtový škrob amylového typu mající stupeň substituce 0,05 se porovnával s tradičním kationtovým bramborovým škrobem majícím stejný stupeň substituce. Kationtový amylopektin a kationtový škrob se rozpustily při celé řadě různých teplot v rozmezí od 60 do 130°C a přidaná množství činila 2,5, 5, 10,0 resp. 15,0 kg/tunu. K systému se přidalo dostatečné množství koloidní kyseliny křemičité, aby se zajistilo, že se poměr kationtového škrobu amylopektinového typu a tradičního kationtového škrobu ke koloidní kyselině křemičité bude pohybovat v rozmezí od 1,5:1 do 10:1. Testy ukázaly, že kationtový typ amylopektinového typu, který byl rozpuštěn poskytl maximální retenci a současně zachoval rychlé odvodňování rovněž v kombinaci s koloidní křemičitou kyselinou.

Příklad 6

V tomto příkladu se provedly laboratorní studie v tak zvaném DDA zařízení (Dynamic Drainage Analyser) s cílem vyhodnotit vliv kationtového škrobu amylopektinového typu na retenci. Jako aniontová složka se použije koloidní kyselina křemičitá. Papírovina ze zásobního systému tvořeného 50% zcela bělené chemické papíroviny z tvrdého dřeva a 50% zcela

bělené chemické papíroviny z měkkého dřeva se rozemlela na 25°SR. Do zásobního systému se přidá 40% křidy jako plniva. pH hodnota zásobního systému se nastavila na 8,2 a naměřenou vodivostí bylo 600 μS . Před testováním v DDA zařízení se zásobní systém naředil na koncentraci 2g/l. Měření retence, určování koncentrace a obsahu sušiny se prováděly na vsádkovém zásobním systému, stejně jako na vodě, která odtékala prostřednictvím drátu. Kationtový škrob amylového typu mající stupeň substituce 0,05 se porovnával s tradičním kationtovým bramborovým škrobem majícím stejný stupeň substituce. Kationtový amylopektin a kationtový škrob se rozpustily při celé řadě různých teplot v rozmezí od 60 do 130°C a přidaná množství činila 2,5, 5, 10,0 resp. 15,0 kg/tunu. K systému se přidalo dostatečné množství koloidní kyseliny křemičité, aby se zajistilo, že se poměr kationtového škrobu amylopektinového typu a tradičního kationtového škrobu ke koloidní kyselině křemičité bude pohybovat v rozmezí od 1,5:1 do 10:1. Optimální příprava a přidání kationtového škrobu amylopektinového typu resp. bramborového škrobu a koloidní kyseliny křemičité poskytly zlepšení celkové retence přibližně o 25% a retence plniva přibližně o 70% pokud se použil kationtový škrob amylopektinového typu. Množství amylopektinu a škrobu zachycených v papírovinovém koláči se stanovilo metodou, podle které se polymer degraduje na glukózu pomocí dvou enzymů. Stanovení obsahu přítomné glukózy se následně provede v HPLC systému (vysokotlaké kapalinové chromatografie). Tyto studie ukázaly význam vysoké viskozity (molekulové hmotnosti) pro vysoký stupeň adsorpce. Aniontová složka přispívá ke zvýšení adsorpce kationtového škrobu

amylopektinového typu vyšší měrou než v kombinaci s tradičními kationtovými škroby.

Zastupuje:

PRIL.
VASTNICTV
PRŮMYSLŮVHO
RAD
17 III 97
DOŠLO
020622
2.1.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Použití škrobu amylopektinového typu získaného z bramboru, který byl modifikován pomocí genového inženýrství za účelem potlačení tvorby škrobu amyložového typu, případně spolu s aniontovou složkou, jako retenci zvyšující činidlo přidané do zásoby papíru v papírenství.

2. Použití podle nároku 1, vyznačené tím, že škrob amylopektinového typu obsahuje více než 95% amylopektinu, výhodně více než 98% amylopektinu.

3. Použití podle nároku 1, vyznačené tím, že se jako retenci zvyšující činidlo přidá jeden nebo několik derivátů škrobu amylopektinového typu, které byly od tohoto škrobu odvozen chemicky, fyzikálně a/nebo enzymaticky.

4. Použití podle některého z předcházejících nároků, vyznačené tím, že se škrob amylopektinového typu nebo jeho deriváty přidají do zásoby papíru v množství 1 až 50, výhodně 1 až 20 kg/tunu vyrobeného papíru.

5. Použití podle některého z předcházejících nároků, v y-
z n a č e n é t í m , že aniontovou složkou je koloidní kyselina
křemičitá, aniontový polyakrylamid a/nebo bentonit.

6. Použití podle některého z předcházejících nároků, v y-
z n a č e n é t í m , že před přidáním škrobu amylopektinového
typu do zásob papíru je tento škrob podroben chemické
modifikaci s amonnou sloučeninou, výhodně kvarterní
amoniovou sloučeninou, v důsledku které je substituován
kationtovými skupinami.

7. Použití podle některého z předcházejících nároků, v y-
z n a č e n é t í m , že stupeň substituce kationtového
amylopektinu v zásobě papíru je 0,01 až 0,30, výhodně
0,02 až 0,20.

~~Zastupuje:~~