



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT

71761

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 09 02 1987

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 09 J 3/06 // C 08 B 31/18

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning 812819
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 10.09.81
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 10.09.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 18.03.82
(44) Nähtäväksipäätös ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 31.10.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 17.09.80
Hollanti-Holland(NL) 8005184
Toteennäytetty-Styrkt

(71) CPC International Inc., International Plaza, Englewood Cliffs,
New Jersey, USA(US)

(72) Rinke Jean Visser, Molenhoek, Hollanti-Holland(NL)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä suuren tärkkelyspitoisuuden omaavan liiman valmistamiseksi
tärkkelyksestä ja suuren tärkkelyspitoisuuden omaava liima - Förfaran-
de för framställning av ett lim med hög stärkelsehalt av stärkelse
och ett lim med hög stärkelsehalt

(57) Tiivistelmä

Keksintö kohdistuu menetelmään suuren tärkkelyspitoi-
suuden omaavan liiman valmistamiseksi tärkkelyksestä,
erikoisesti alkuperäisestä tärkkelyksestä Stein-Hall-
menetelmän mukaan geeliyttämällä osa tärkkelyksestä
alkalisessa väliaineessa, minkä jälkeen lisätään loppu-
osa vedestä ja tärkkelyksestä sekä tavanomaiset lisäai-
neet olosuhteissa, jossa ei tapahdu geeliytymistä.
Geeliytynyt tärkkelys hajoitetaan lisäämällä vesiliu-
koista hapettavaa ainetta in situ 10-100°C lämpöti-
lassa normaali-ilmanpaineessa, jolloin saadaan tärkke-
lyšliimaa, jonka kuiva-ainepitoisuus tärkkelyksen
suhteen on 20-45 paino-%.

Edullisesti geeliytyneen tärkkelyksen hajoittaminen
suoritetaan 50-95°C lämpötilassa.

Hapettava aine lisätään edullisesti seokseen tärkke-
lyksen osan geeliytymisen ensimmäisen vaiheen aikana
alkalisessa väliaineessa.

Hapettavan aineen käytetään sopivaa hypokloriittia,
sopivaa perboraattia, sopivaa persulfaattia, sopivaa
bromaattia tai vetyperoksidia haluttaessa yhdessä
sopivan katalyytin kanssa. Kuitenkin perboraattien,
erikoisesti natriumperboraatin käyttö yhdessä kata-
lyyttinä toimivan kuparisulfaatin kanssa on suositel-
tava.

Keksintö kohdistuu myös suuren tärkkelyspitoisuuden
omaavaan tärkkelyšliimaan.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till ett förfarande för framställning av ett stärkelselim med hög stärkelsehalt av stärkelse, isynnerhet naturstärkelse, enligt Stein-Hall-metoden genom gelatinisering av en del av stärkelsen i vatten i ett alkaliskt medium sedan tillsättande av återstoden vatten, stärkelse och sedvanliga tillsatser under förhållanden vilka någon gelatinisering ej sker. Den gelatiniserade stärkelsen sönderdelas genom tillsättande av ett vattenlösligt oxidationsmedel in situ vid 10-100°C vid atmosfäriskt tryck, varvid erhålls ett stärkelselim, vars torrmaterialinnehåll i förhållande till stärkelsen är 20-45 vikt %. Företrädesvis utföres sönderdelningen av den gelatiniserade stärkelsen vid en temperatur av 50-95°C. Oxidationsmedlet tillsätts blandningen med fördel under första gelatiniseringsfasen av en del stärkelsen i alkaliskt medium. Som oxidationsmedel används ett lämpligt hypoklorit, ett lämpligt perborat, ett lämpligt persulfat, ett lämpligt bromat eller väteperoxid, eventuellt tillsammans med en lämpligt katalysator. Emellertid fördrages användandet av perborater, isynnerhet natriumperborat tillsammans med en kopparsulfat-katalysator. Slutligen omfattar uppfinningen även ett stärkelselim med hög stärkelsehalt.

Menetelmä suuren tärkkelyspitoisuuden omaavan liiman valmistamiseksi tärkkelyksestä ja suuren tärkkelyspitoisuuden omaava liima

5 Keksinnön kohteena on menetelmä suuren tärkkelyspitoisuuden omaavan liiman valmistamiseksi tärkkelyksestä, erikoisesti alkuperäisestä tärkkelyksestä, Stein-Hall-menetelmän mukaan geeliyttämällä osa tärkkelyksestä vedellä alkalisessa väli-
10 aineessa, minkä jälkeen lisätään loppuosa vedestä ja tärkkelyksestä sekä haluttaessa tavanomaiset lisäaineet, erikoisesti boori-kemikaalit ja/tai hartsit vedenkestäviä liimoja, varten olosuhteissa, joissa ei tapahdu geeliytymistä, minkä jälkeen geeliytynyt tärkkelys hajoitetaan in situ lisäämällä vesiliukoista hapettavaa ainetta normaalipaineessa.

15 DE-kuulutusjulkaisussa 964 769 esitetään menetelmä tärkkelysliiman valmistamiseksi, jonka kuiva-ainepitoisuus on 18-28 paino-%. Tätä tunnettua tärkkelysliimaa voidaan käyttää valmistettaessa aaltopahvia koneilla, joiden rai-
nan suurin nopeus on esimerkiksi noin 50-100 m/min.

20 Käytännössä Stein-Hall-menetelmä suoritetaan kahdessa vaiheessa, jolloin ensimmäisessä vaiheessa tärkkelyksen geeliyttämislämpötilaa lasketaan lisäämällä lipeää siten, että geeliytyminen tapahtuu, kun taas toisessa vaiheessa erittäin alkalisessa väliaineessa olevaa geeliytynyttä
25 tärkkelystä laimennetaan vedellä ja loppuosa tarkoitetusta tärkkelyksestä lisätään. Alkalisen väliaineen voimakkaan laimennuksen vuoksi nousee geeliytymislämpötila liuoksessa vallitsevan lämpötilan yläpuolelle niin, että sitten lisätty tärkkelys ei enää geeliydy. Tällöin liimaseoksen visko-
30 siteetti ei kasva enää voimakkaasti, jolloin seos säilyy pumpattavana. Täten ilmenee olevan mahdollista valmistaa käsittelykelpoista liimaa, joka sisältää 18-28 paino-% kuiva-ainetta.

 Levitettäessä liimaa liimattavalle tuotteelle aiheut-
35 taa kone lämpötilan voimakasta paikallista nousua, jolloin leivitetessä liimaa, joka sisältää huomattavan prosenttiosuuden vielä geeliytymätöntä tärkkelystä, aiheutuu

tästä vielä geeliytymättömän tärkkelyksen nopea geeliytyminen, mikä suurentaa huomattavasti liiman viskositeettia (ja siten adheesiota). Liimauksen seuraavassa lujittumisessa ylimääräinen vesi täytyy poistaa liimasta kuivaamalla.

- 5 Liima sisältää enemmän kuin 70 % kosteutta, joka täytyy poistaa suurimmaksi osaksi.

On ilmeistä, että tämä verrattain suurten vesimäärien haihduttaminen on epäedullisesta sekä energeettisesti että taloudellisesti valmistettaessa liimattuja esineitä, eri-
10 koisesti aaltopahvia, joten olisi edullista käyttää liimaa, jonka kuiva-ainepitoisuus on suurempi, mutta valitettavasti tätä ei voida toteuttaa tavanomaisten menetelmien avulla.

Nykyisin aaltopahvin valmistuksessa pyritään koneisiin, joiden rainan nopeus on jopa 300 m/min. Tunnetulla
15 Stein-Hall-menetelmällä valmistettu liima ei tyydytä nykyisten aaltopahvin valmistukseen käytettävien koneiden liimoille asettamia vaatimuksia.

Hakija on nyt yllättäen keksinyt uuden menetelmän, jolla voidaan valmistaa aikaisempia parempia liimoja, joilla
20 la saadaan myös nykyisillä nopeilla aaltopahvin valmistuskoneilla riittävä liimautuminen aaltopahvin sileiden osien ja poimutetun osan poimujen huippujen välille.

Esillä olevan keksinnön mukainen uusi menetelmä, jolle on tunnusomaista, että geeliytyneen tärkkelyksen hajoittaminen suoritetaan lämpötilassa 50-90°C, sillä tavalla,
25 että saadaan tärkkelysliimaa, jonka tärkkelyksen kuiva-ainepitoisuus on 30-45 paino-%, eroaa edellä mainitusta tunnetusta menetelmästä siinä, että geeliytyneen tärkkelyksen hajoittaminen suoritetaan korkeammassa lämpötilassa
30 kuin tunnetussa menetelmässä; edullisesti geeliytynyt tärkkelys hajotetaan lämpötilassa 50-95°C, kun taas tunnetussa menetelmässä ko. lämpötila on alle 38°C.

Lisäksi tämän keksinnön mukaisen liiman tärkkelyksen kuiva-ainepitoisuus on suurempi kuin DE-patenttijulkaisusta
35 ta 964 760 tunnetun liiman vastaava pitoisuus.

DE-patenttijulkaisun 964 760 mukaisesti hapettavana aineena käytetään vain bariumperoksidia, kun taas hakemuksen mukaisessa menetelmässä hapettavana aineena käytetään sopivaa hypokloriittia, perboraattia, persulfaattia tai
5 bromaattia tai vetyperoksidia, mahdollisesti yhdessä sopivan katalysaattorin kanssa.

Esillä olevan hakemuksen mukainen menetelmä eroaa hakijan FI-patenttihakemuksessa 803 261 esitetystä menetelmästä käytettävän lämpötilan osalta. FI-patenttihakemuksen
10 803 261 mukaisesti hapettava aine ja geeliytynyt tärkkelys saatetaan kosketukseen vähintään 95°C:ssa, kun taas esillä olevan hakemuksen mukaisessa menetelmässä käytettävä lämpötila on 50-95°C.

Sopivia hapetusaineita keksinnön mukaisen reaktion suorittamiseksi ovat voimakkaat hapettimet, kuten sopiva
15 hypokloriitti, sopiva perboraatti, sopiva persulfaatti, sopiva bromaatti tai vetyperoksidia haluttaessa yhdessä sopivan katalyytin kanssa, vaikkakin perboraatit ovat erikoisen suositeltavia erikoisesti natriumperboraatti yhdessä
20 kuparisulfaatti-katalyytin kanssa.

Keksinnön mukaisen menetelmän avulla saadaan edullisesti liimatuote, joka sisältää runsaasti tärkkelystä, noin 30-45 paino-%, kuiva-aineesta laskettuna.

Esiteltävän keksinnön suurena etuna on se, että liima,
25 ma, jonka kuiva-ainepitoisuus on 30-45 paino-%, voidaan verrattain helposti valmistaa käyttäjän, esim. aaltopahvi-valmistajan toimesta in situ, lisäämällä aineosat sekoittimella varustettuun avoimeen säiliöön, joka siten on normaalipaineessa ja antamalla niiden reagoida asianmukaisessa lämpötilassa määrätyn ajan, jolloin saadaan haluttua
30 liimaa, joka on sitten valmis käytettäväksi.

Vain ohut kerros uutta, suuren tärkkelyspitoisuuden omaavaa liimaa tarvitsee levittää saman kiinnitarttumisen saamiseksi kuin alan aikaisemmilla liimoilla ja samalla tarvitsee haihduttaa myös vähemmän vettä. Tuloksena koneo-
35 peutta aaltopahvin valmistuksessa voidaan huomattavasti suurentaa.

Lisäksi keksintö kohdistuu tärkkelysliimaan, jonka tärkkelyspitoisuus on suuri, ja joka sisältää tavanomaisia lisäaineita. Tälle liimalle on tunnusomaista, että geeliytynyt tärkkelys on hajoitettu in situ vesiliukoisen hapettavan aineen avulla, ja että liiman tärkkelyksen kuiva-

5 ainepitoisuus on 30-45 paino-%.

Keksintöä esitellään lisäksi seuraavien esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

10 Sekoittimella varustettuun avoimeen säiliöön lisättiin sekoittaen 375 l vettä, jonka lämpötila oli 55°C, 100 kg tärkkelystä ja 15 l natriumhypokloriittia (144 g/l). Tätä seosta sekoitettiin 3 minuuttia. Sitten lisättiin sekoittaen 12 kg NaOH:ta ja seosta sekoitettiin edelleen 15 mi-

15 nuuttia. Lämpötila nousi tällöin noin 60°C:een.

Seokseen lisättiin sitten 675 l vettä, 600 kg tärkkelystä ja 5,25 kg booraksia ja saatua seosta sekoitettiin 15 minuuttia.

Tällä tavalla saatiin liimaa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli noin 40 %. Tämä liima on valmista käytettäväksi.

20

Esimerkki 2

Sekoittimella varustettuun avoimeen astiaan pantiin 375 l vettä, joka oli kuumennettu noin 65°C lämpötilaan. Sitten lisättiin 100 kg tärkkelystä, 1 kg natriumperboraattia, 0,1 kg kuparisulfaattia (katalyyttiä) ja 12 kg natrium-

25 hydroksidia. Tämän vaiheen aikana lämpötila nousi noin 70°C:een. Tämän seoksen sekoittamista jatkettiin noin 20 minuuttia. Sitten lisättiin 675 l vettä seokseen ja edelleen 600 kg tärkkelystä ja 5,25 kg booraksia. Seosta kokonaisuuudessaan sekoitettiin, kunnes haluttu viskositeetti oli saavutettu.

30

Tällä tavalla saatiin liimaa, jonka kuiva-ainepitoisuus oli noin 40 %. Liima oli valmista käytettäväksi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä suuren tärkkelyspitoisuuden omaavan
liiman valmistamiseksi tärkkelyksestä, erikoisesti alku-
5 peräisestä tärkkelyksestä, Stein-Hall-menetelmän mukaan
geeliyttämällä osa tärkkelyksestä vedellä alkalisessa väli-
aineessa, minkä jälkeen lisätään loppuosa vedestä ja tärk-
kelyksestä sekä haluttaessa tavanomaiset lisäaineet, eri-
koisesti boori-kemikaalit ja/tai hartsit vedenkestäviä lii-
10 moja varten olosuhteissa, joissa ei tapahdu geeliytymistä,
minkä jälkeen geeliytynyt tärkkelys hajoitetaan in situ
lisäämällä vesiliukoista hapettavaa ainetta normalipaineessa,
t u n n e t t u siitä, että geeliytyneen tärkkelyksen
hajoittaminen suoritetaan lämpötilassa 50-90°C, sillä taval-
15 la, että saadaan tärkkelysliimaa, jonka tärkkelyksen kuiva-
ainepitoisuus on 30-45 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että hapettava aine lisätään seokseen
tärkkelyksen osan ensimmäisen geeliytymisvaiheen aikana al-
20 kalisessa väliaineessa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että vesiliukoisena hapettavana
aineena käytetään sopivaa hypokloriittia, sopivaa perboraat-
tia, sopivaa persulfaattia, sopivaa bromaattia tai vety-
25 peroksidia haluttaessa yhdessä sopivan katalysaattorin
kanssa.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että vesiliukoisena hapettavana aineena
käytetään natriumperboraattia yhdessä katalysaattorina
30 käytetyn kuparisulfaatin kanssa.

5. Suuren tärkkelyspitoisuuden ja tavanomaisia lisä-
aineita sisältävä tärkkelysliima, t u n n e t t u siitä,
että geeliytynyt tärkkelys on hajoitettu in situ vesiliu-
koisen hapettavan aineen avulla ja että liiman tärkkelyksen
35 kuiva-ainepitoisuus on 30-45 paino-%.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett lim med hög stärkelsehalt av stärkelse, isynnerhet naturstärkelse, enligt Stein-Hall-metoden genom att gelatinisera en del av stärkelsen med vatten i ett alkaliskt medium, varefter tillsätts återstoden av vatten och stärkelse samt, ifall önskvärt, sedvanliga tillsatser, isynnerhet borkemikalier och/eller harts för vattenständiga lim under förhållanden, vilka någon gelatinisering ej sker, varefter den gelatiniserade stärkelsen sönderdelas in situ genom att tillsätta ett vattenlösligt oxidationsmedel vid normaltryck, k ä n n e t e c k n a t därav, att sönderdelningen av den gelatiniserade stärkelsen utförs vid en temperatur av 50-90°C, på ett sådant sätt, att ett stärkelselim erhålls, vars torrmaterialinnehåll av stärkelse är 30-45 vikt-%.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att oxidationsmedlet tillsätts blandningen under den första gelatiniseringsfasen av en del av stärkelsen i ett alkaliskt medium.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett lämpligt hypoklorit ett lämpligt perborat, ett lämpligt persulfat, ett lämpligt bromat eller en väteperoxid, eventuellt tillsammans med en lämplig katalysator, används som vattenlösligt oxidationsmedel.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att natriumperborat används som vattenlösligt oxidationsmedel tillsammans med en kopparsulfat-katalysator.

5. Stärkelselim med hög stärkelsehalt och innehållande sedvanliga tillsatser, k ä n n e t e c k n a t därav, att gelatiniserad stärkelse sönderdelats in situ medelst ett vattenlösligt oxidationsmedel, och att limmets torrmaterialinnehåll av stärkelse är 30-45 vikt-%.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 803261 (PL 2 § 2 mom. 2. ja 3. virke).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 964 760.