

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 924342 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **924342**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
**D21C 9/00
D21C 5/02
C12S 3/08**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **21.03.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **28.09.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.09.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **21.03.1991 PCT/DK1991/000089**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

29.03.1990 DK 803/90

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Novozymes A/S, Krogshøjvej 36, 2880 Bagsvaerd, TANSKA, (DK)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Baret, Jean-Luc Alain Guy, Moretsur-Loing, RANSKA, (FR)
2 •Leclerc, Marc, Fontenay-aux-Roses, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Menetelmä, jossa käytetään sellulaasia sulpun vedenpoisto-ominaisuuksien parantamiseen
Ett förfarande där man använder cellulas för att förbättra pulpens avvattningssegenskaper

(57) Tiivistelmä - Sammandrag - Abstract

Paperin valmistuksessa tarvittavan sulpun valmistuksessa voidaan vedenpoisto-ominaisuuksia parantaa käsittelemällä sulppua sellulaasin avulla suurella sulpun sakeudella (yli 8 %).
I tillverkning av pulp för pappersfabrikation kan man förbättra avattningsegenskaper genom att behandla pulp med cellulas i hög pulpskonsistens (över 8 %).

Menetelmä, jossa käytetään sellulaasia sulpun vedenpoisto-
ominaisuuksien parantamiseen - Ett förfarande där man an-
vänder cellulas för att förbättra pulpens avvattningsegen-
skaper

5

Tämä keksintö koskee selluloosan keittomenetelmää, jossa
käytetään sellulaasia parantamaan sulpun vedenpoisto-omi-
naisuuksia.

10

Paperinvalmistukseen tarvittavan sulpun valmistuksessa
saattavat sulpun vedenpoisto-ominaisuudet olla joissakin
tapauksissa epätyytyttäviä, jolloin paperilinjan tuotan-
tokyky voi heiketä. Sulpun vedenpoisto-ominaisuudet arvi-
oidaan yleensä Schopper - Riegler testin avulla (korkea
SR-arvo ilmaisee huonoa vedenpoistoa) tai Canadien Stan-
dard Freenes testin avulla (alhainen CSF-arvo ilmaisee
huonoa vedenpoistoa). Epätyytyttävä vedenpoisto voi esiin-
tyä erikoisesti uudelleen sulputettavan materiaalin ta-
pauksessa, joka on jo läpikäynyt selluloosankeitto- ja
kuivausmenetelmän, esimerkiksi kuivattu tuoremassa, kier-
rätetty kuitu tai jätepaperi.

15

20

25

30

35

EP 262040 (Cellulose du Pin) ja EP 351655 (Cultor) selos-
tavat parannettua vedenpoistokykyä sellulaasin ja hemisel-
lulaasin käytön ansiosta selluloosan keiton aikana. Sulpun
sakeus (so. kuiva-ainekonsentraatio) oli 2 - 5 %.

J.C.Pommier et al., TAPPI, kesäkuu 1989, sivut 187-191
esittävät, että 3 % sakeus on optimaalinen vedenpoiston
parantamiselle sellulaasikäsittelyn avulla (ilmaistuna
CSF-arvona), ja että vaikutus alenee selvästi sakeuden
noustessa 3:sta 5 %:in.

JP-A 59-9299 ja JP-A 63-59494 selostavat sellulaasin käyt-
tämistä selluloosan keiton aikana sakeudella 3 - 6 % ja
korkealla pH-arvolla (yli 9) painovärin poistamisen

parantamiseksi jätepaperista.

Erittäin sakean selluloosan keitto sulpun sakeuden ollessa yli 8 %, tyypillisesti 10 - 20 %, on yleistä, mutta sellulaasin käyttämistä tämän tyyppisessä menetelmässä ei ole selostettu.

Keksinnön kohteena on tarjota parannettu menetelmä.

Yllättäen on havaittu, että vedenpoistokykyä voidaan vielä parantaa, kun sellulaasia käytetään selluloosan keiton aikana sulpun suurella sakeudella (yli 8 %).

Keksintö tarjoaa siten selluloosan keittomenetelmän, jossa käytetään sellulaasia sulpun vedenpoisto-ominaisuuksien parantamiseksi ja menetelmälle on tunnusomaista, että sulpun sakeus on yli 8 %.

Raaka-aine

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan soveltaa mihin tahansa sulppuun, milloin halutaan parantaa sen vedenpoisto-ominaisuuksia. Tämä on erikoisen hyödyllistä sulpuille, joiden SR-arvo on yli 25 tai CSF-arvo alle 50, ja erikoisesti aikaisemmin sulputetulle ja kuivatulle materiaalille kuten kuivatulle tuoremassalle, kierrätetyille kuiduille ja jätepaperille, kun ne uudelleensulputetaan.

Sellulaasi

Tunnetaan useita sellulaasityyppejä ja niitä voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä. Taloudellisista syistä johtuen annetaan etusija mikrobiselle sellulaasille. Sellulaasin tulisi olla aktiivista ja stabiilia menetelmän olosuhteissa, erikoisesti sen pH-arvolla.

Joitakin esimerkkejä sopivista sellulaaseista ovat esimerkiksi ne, jotka on johdettu seuraavista: Aspergillus (erikoisesti A.niger, Trichoderma (erikoisesti T.viride,

T.reesei ja T.koningii, Humicola (erikoisesti H.insolens, kts.US 4.435.307) ja alkalofiilinen Bacillus (US 3.844.890). Esimerkkejä kaupallisista sellulaasivalmisteista ovat Novozym^R 342 (H.insolens) ja Celluclast 1.5L (T.reesei), joita molempia on saatavissa Novo-Nordisk A/S:stä.

Sopiva sellulaasiannostus vastaa tavallisesti sellulaasiaktiivisuutta pH-arvolla 6, joka on 100 - 10 000 EGU/kg kuivaa sulppua. Kun selluloosan keitto tapahtuu alkalisella pH-arvolla (yli 7), tulisi sellulaasiannostuksen vastata sellulaasiaktiivisuutta pH-arvolla 9, joka on 100 - 10 000 CEVU/kg kuivaa sulppua.

Selluloosan keitto

Menetelmä suoritetaan sulpun sakeudella yli 8 %, tyypillisesti 10 - 20 %. Sellulaasi voidaan lisätä käynnissä olevaan erittäin sakeaan selluloosan keittoon käyttämällä mitä tahansa tunnettua tyyppiä olevaa sulputinta, jota käytetään erittäin sakeassa selluloosan keitossa.

Riippuen esimerkiksi kierrätysveden käytöstä menetelmä voi olla hapan (esimerkiksi pH 4 - 6), jolloin pidetään parhaana Aspergillus tai Trichoderma sellulaasia. Tai menetelmän pH voi olla lähes neutraali (esimerkiksi pH 6 - 8), jolloin pidetään parhaana Humicola tai Bacillus sellulaasia.

Kun keksinnön mukaista menetelmää on sovellettava jätteen sulputukseen, painoväri voidaan poistaa suorittamalla sulputus korkealla pH-arvolla (yli 9) painoväriä poistavien kemikaalien mukanaollessa (joita ovat natriumhydroksidi, natriumsilikaatti, vetyperoksidi ja pinta-aktiivinen pesuaine), mitä seuraa painoväriin erottaminen (esimerkiksi vaahdottamalla ja/tai huuhtomalla). Tämä keksinnön suoritusmuoto on erikoisen edullinen, koska sellulaasi hyödyttää myös painoväriin poistamisen parantamista

samanaikaisesti kuin se parantaa vedenpoistoa. Painovärin poistamisessa käytettävän korkean pH-arvon vuoksi pidetään parhaana käyttää Humicola sellulaasia tai alkalista Bacillus sellulaasia.

5

Sulputus kestää tavallisesti 5 - 30 min ja sitä voi valinnaisesti seurata liotus (so. inkubointi sekoittaen tai ilman sekoitusta), niin että entsyymiaktiivisuus voi jatkua. Lämpötila koko tämän käsittelyn aikana on tavallisesti 15 - 60°C, tyypillisesti 30 - 50°C. Sellulaasiaktiivisuuden (so. sulputus + mahdollinen liotus) koko kesto on tavallisesti 30 - 180 min.

10

15

Keksinnön mukaan valmistettua sulppua voidaan käyttää tavanomukaiseen paperin valmistamiseen.

ESIMERKIT

Sellulaasiaktiivisuuden määrittäminen pH-arvolla 6 (EGU)

20

Valmistetaan substraattiliuos, joka sisältää 34,0 g/l CMC (Hercules 7 LFD) 0,1 M fosfaattipuskurissa pH-arvolla 6,0. Analysoitava entsyyminäyte liuotetaan samaan puskuriin.

10 ml substraattiliuosta ja 0,5 ml entsyymiliuosta sekoitetaan keskenään ja siirretään värähtelyviskosimetriin (esimerkiksi MIVI 3000, Sofraser, Ranska), joka on termostoitu 40°C:een. Yksi endo-glukanaasiyksikkö (EGU) määritellään entsyymimääränä, joka vähentää viskositeetin puoleen näissä olosuhteissa.

25

30

Sellulaasiaktiivisuuden määrittäminen pH-arvolla 9 (CEVU)

Valmistetaan substraattiliuos, joka sisältää 33,3 g/l CMC (Hercules 7 LFD) 0,1 M tris-puskurissa pH-arvolla 9. Analysoitava entsyyminäyte liuotetaan samaan puskuriin. 10 ml substraattiliuosta ja 0,5 ml entsyymiliuosta sekoitetaan keskenään ja siirretään viskosimetriin (esimerkiksi Haake VT 181, NV tuntoelin, 181 kierrosta/min), termostoitu 40°C:een. Yksi sellulaasiviskositeettiyksikkö (CEVU) määritellään entsyymin määränä, joka vähentää

35

viskositeetin puoleen näissä olosuhteissa.

Sulpun vedenpoistokyvyn määrittäminen (Schopper-Riegler)

Schopper-Riegler luku (SR) määrätään ISO normin 5267 mukaan (osa 1) homogeenisestä sulpusta, jonka sakeus on 2 g/l. Sulpun tunnetun tilavuuden annetaan valua metallisiivilän läpi valusuppiloon. Tässä valusuppilossa on akselin suuntainen aukko ja sivuaukko. Sen suodoksen tilavuus, joka on kulkenut sivuaukon läpi, mitataan erikoisessa astiassa joka on kalibroitu Schopper-Riegler yksiköihin.

ESIMERKKI 1

Tässä esimerkissä suoritetaan selluloosan keitto kahta tyyppiä oleville erittäin sakeille sulpuille entsyymikäsittelyn avulla sellulaasivalmisteen Celluclast^R 1,5L kanssa. Ensimmäinen sulpputyyppi on raakaa mekaanista lehtipuusulppua ja toinen tyyppi on valkaistua kraftsulppua.

Kuivat sulput hienonnetaan 20 litran vetoisessa suuren sakeuden laboratoriosulputtimessa lämpimän veden kanssa. Mekaaninen sulppu ja valkaistu kraftsulppu hienonnetaan vastaavasti 8 ja 10 %:n sakeudella. Niiden pH-arvo säädetään sitten arvoon 5,0 laimennetun rikkihapon avulla. Lisätään entsyymivalmistetta Celluclast^R 1,5L (aktiivisuus 840 EGU/g) sulppuihin annostuksella 5 kg/t kuivaa sulppua. Kummallekin sulpulle suoritetaan myös kontrollikoe ilman entsyymiä. Kaikissa kokeissa pidetään yllä lämpötila 45°C +/- 1°C ja pH-arvo 5,0 +/- 0,1. SR-arvo mitataan 90 min sulputuksen jälkeen. Seuraavat taulukot osoittavat tuloksena olevat SR-luvut molemmille sulpuille:

Mekaaninen sulppu

Celluclast^R

Kontrolli	67
-----------	----

Erotus	7
--------	---

Valkaistu kraftsulppu

Celluclast ^R	26
Kontrolli	34
Erotus	8

5

Entsyymien aktiivisuuden tuloksena oli SR-arvon aleneminen 7 pistettä mekaanisella sulpulla ja 8 pistettä valkaistulla kraftsulpulla.

10

ESIMERKKI 2

Tässä esimerkissä sulputetaan vanhojen kartonkilaatikoiden seosta suurella sakeudella yhdessä entsyymikäsittelyn kanssa käyttäen sellulaasivalmistetta Novozym^R 342 useilla pH-arvoilla.

15

Kartongit hienonnetaan 8 % sakeudella 20 litran laboratoriosulputtimessa. Niiden pH säädetään sitten arvoihin välillä 7,6 - 10,1 laimennetun natriumhydroksidiliuoksen avulla. Entsyymivalmistetta Novozym^R 342 (1030 CEVU/g) lisätään sulppuihin annostuksella 5 kg/t kuivaa sulppua.

20

Kullekin sulpulle tehdään myös kontrollikoe ilman entsyymiä. Kaikissa kokeissa pidetään lämpötila 45°C:ssa +/- 1°C. Schopper-Riegler luku (SR) mitataan 90 min sulputuksen jälkeen. Seuraavat taulukot esittävät tulokseksi saatuja SR-lukuja eri pH-arvoilla:

25

pH 7,6	Novozym ^R 342	29
	Kontrolli	38
	Erotus	9

30

pH 9,1	Novozym ^R 342	32
	Kontrolli	39
	Erotus	7

35

pH 9,6	Novozym ^R 342	33
	Kontrolli	38
	Erotus	5

pH 10,1	Novozym ^R 342	37
	Kontrolli	38
	Erotus	1.

5

10

15

Novozym^R 342:n vaikutuksen tuloksena eri alkalisilla pH-arvoilla on vedenpoiston paraneminen 1 - 9 SR-pistettä. Sitä voidaan verrata kokeisiin samojen kartonkien kanssa, joissa sulppua inkuboidaan entsyymin kanssa tai ilman sitä 3 %:n sakeudella 8 %:n asemesta. Tässä tapauksessa on entsyymin avulla SR-pisteissä saavutettu hyöty ainoastaan 6 pistettä pH-arvolla 7,6 ja 2 pistettä pH-arvolla 9,1. Se on nolla korkeammilla pH-arvoilla. Tämä valaisee suuren sakeuden positiivista vaikutusta Novozym^R 342:n SR-arvoa pienentävään vaikutukseen korkealla pH-arvolla.

ESIMERKKI 3

20

Tässä esimerkissä sulputetaan kolmea tyyppiä sulppua 20 min ajan suurella sakeudella 20 litran laboratoriosulputtimessa, sen jälkeen liotetaan ilman sekoittamista. Novozym^R 342 entsyymiä lisätään sulputuksen alussa. Sulput ovat raakaa mekaanista sulppua, valkaistua mekaanista sulppua ja valkaistua kraftsulppua.

25

30

35

Tehdään kaksi koesarjaa: yksi sulpun luonnollisella pH-arvolla (7,5) ja yksi pH-arvolla 9,5. Sulpun pH säädetään laimennetulla natriumhydroksidilla sulputuksen alussa ennen mahdollista entsyymin lisäämistä. Ensyymivalmistetta Novozym^R 342 (1030 CEVU/g) lisätään sulppuihin annostuksella 2,5 kg/t kuivaa sulppua. Kullekin sulpulle tehdään myös kontrollikoe ilman entsyymiä. Kaikissa kokeissa pidetään lämpötila 45°C:ssa +/- 1°C. Schopper-Riegler luku (SR) mitataan 90 min kuluttua (20 min sulputusta + 70 min liotusta). SR-tulokset on esitetty seuraavissa taulukoissa:

		pH 7,5	pH 9,5
	Raaka mekaaninen sulppu		
	Novozym ^R 342	60	63
	Kontrolli	70	67
5	Erotus	10	4
	Valkaistu mekaaninen sulppu		
	Novozym ^R 342	57	63
	Kontrolli	67	68
10	Erotus	10	5
	Valkaistu kraftsulppu		
	Novozym ^R 342	23	26
	Kontrolli	27	29
15	Erotus	4	3

Entsyymiliotuksen tuloksena on vedenpoiston paraneminen, joka vaihtelee pH:n ja sulpputyypin mukaan.



Patenttivaatimukset

1. Sellulaasin käyttö selluloosan keittomenetelmässä parantamaan sulpun vedenpoisto-ominaisuuksia, **tunnettu** siitä, että sulpun sakeus on yli 8 %.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että raaka-aineen SR-arvo on yli 25 ja se on mieluummin kierrätettyä kuitua, jätepaperia tai kuivattua tuoremasaa.

3. Edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että sellulaasi on johdettu Aspergillus, Trichoderma, Humicola tai Bacillus kannasta.

4. Edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että pH on 4-6 ja sellulaasi on mieluummin johdettu Aspergillus tai Trichoderma kannasta.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-3 mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että pH on 6-8,5 ja sellulaasi on mieluummin johdettu Humicola tai Bacillus kannasta.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-3 mukaisen jätepaperin sulputus- ja painoväriin poistamismenetelmän käyttö, **tunnettu** siitä, että sulputus suoritetaan pH-arvolla 6-9,5 painoväriä poistavien kemikaalien mukana ollessa, mitä seuraa painoväriin erottaminen, ja sellulaasi on mieluummin johdettu Humicola tai Bacillus kannasta.

7. Edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen käyttö, **tunnettu** siitä, että sellulaasin määrä vastaa 250-5000 CEVU/kg sulpun kuiva-ainetta.