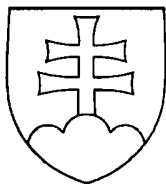


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19)

SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

- (22) Dátum podania: 11.07.97
(31) Číslo prioritnej prihlášky: 96/09062, 96/11779
(32) Dátum priority: 15.07.96, 27.09.96
(33) Krajina priority: FR, FR
(40) Dátum zverejnenia: 12.07.99
(86) Číslo PCT: PCT/FR97/01291, 11.07.97

(21) Číslo dokumentu:

34-99

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 08L 1/02
A 23L 1/00
A 61K 7/00
C 11D 3/00
C 04B 24/00

(71) Prihlasovateľ: RHODIA CHIMIE, Courbevoie Cedex, FR;

(72) Pôvodca vynálezu: Cantiani Robert, Puteaux, FR;
Guerin Gilles, Eaubonne, FR;
Senechal Alain, Charenton, FR;
Vincent Isabelle, Evreux, FR;
Benchimol Joël, Francqueville, FR;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Kompozícia obsahujúca celulóзовé nanofibrily, spôsob jej prípravy, vodná suspenzia obsahujúca celulóзовé nanofibrily a použitie tejto kompozície a suspenzie**

(57) Anotácia:
Kompozícia obsahujúca amorfné celulóзовé nanofibrily, aspoň jednu prísadu vybranú z karboxycelulózy so stupňom substitúcie vyšším ako 0,95, z prírodného polysacharidu alebo polyolu a najmenej jednu vedľajšiu prísadu, pričom obsah prísady je nižší alebo rovnajúci sa 30 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť nanofibril. Spôsob prípravy uvedenej kompozície spočíva v pridávaní prísad k suspenzii amorfných nanofibril a v následnom sušení takto získanej zmesi. Takto pripravené kompozície sú ľahko dispergovateľné a zachovávajú si svoje pôvodné reologické vlastnosti. Použitie kompozícií ako prísad do kozmetiky, detergentov, v potravinárstve a stavebníctve.

Kompozícia obsahujúca celulóзовé nanofibrily, spôsob jej prípravy, vodná suspenzia obsahujúca celulóзовé nanofibrily a použitie tejto kompozície a suspenzie

Oblasť techniky

Predkladaný vynález sa týka kompozícií obsahujúcich v podstate amorfné celulóзовé nanofibrily, aspoň jednu prísadu vybranú zo skupiny karboxycelulóza so stupňom substitúcie vyšším ako 0,95, prírodný polysacharid, alebo polyol a prípadne najmenej aspoň jednu vedľajšiu prísadu a spôsob ich prípravy.

Vynález sa ďalej týka suspenzií získaných z takýchto kompozícií.

Doterajší stav techniky

Celulóзовé mikrofibrily a nanofibrily sú dobre známe zlúčeniny používané ako aditíva na modifikáciu štruktúry médií, do ktorých sú vnesené. V prípade kvapalných médií tieto zlúčeniny modifikujú ich viskozitu alebo dokonca ich reologický profil.

Problémom je, že celulóзовé mikrofibrily a nanofibrily sa získavajú vo forme vodnej suspenzie, v ktorej je obsah tuhých látok relatívne malý, približne od 1 do 5 % hmotnostných. Príprava týchto produktov v takejto forme nie je ekonomicky prijateľná, nech už ide napríklad o skladovanie alebo transport. Prírodné sa uvažovalo o príprave týchto zlúčenín v suchej forme. Keď sa však suspenzia celulóзовých mikrofibríl alebo nanofibríl vysuší, dochádza k tvorbe veľmi silných vodíkových väzieb medzi fibrilami, čo nevyhnutne vyžaduje použiť pri ich redisperzii prostriedky pre veľmi vysoké šmykové napätie, pokiaľ je možné ich resuspendovať.

Robili sa pokusy tento problém vysušenia celulóзовých mikrofibríl vyriešiť pridávaním prísad počas prípravy suspenzií mikrofibríl, alebo zvlášť počas homogenizácie.

Tak napríklad US patentový spis 4,481,076 navrhuje sušenie

celulózových mikrofibríl, získaných z drevenej drviny v prítomnosti prísady. Najvýhodnejšie množstvo prísady na dobrú redisperziu po vysušení a teda pre dobrú viskozitu suspenzie, je približne 50 až 100 % hmotnostných vzhľadom k hmotnosti suchých mikrofibríl. Je zrejmé, že množstvá pridaných prísad sú veľmi vysoké. Navyše, aj keď je v princípe možné tieto sušené mikrofibrily redispergovať, tieto metódy nie sú celkom uspokojujúce, lebo redispergovanie stále vyžaduje prostriedky na veľmi vysoké šmykové napätie.

Medzinárodná patentová prihláška WO 95/02966 opisuje pridávanie xantánovej gummy alebo karboxymetylcelulózy k mikrokryštalickej celulóze a to v množstvách menších ako 33 % hmotnostných vztiahnuté na hmotnosť mikrokryštalickej celulózy. Na suspendovanie sušenej celulózy sa však používajú podmienky extrémneho šmykového napätia, pretože sa uskutočňujú za štandardných podmienok na miešanie zmesí určených na aplikáciu v potravinárskej výrobe. Sušené mikrofibrily sa teda nemôžu považovať za ľahko redispergovateľné.

Skúsenosti, získané pri redisperzii mikrofibríl mikrokryštalickej celulózy a najmä mikrofibríl získaných z drevenej drviny, nemožno prenášať na prípad celulózových nanofibríl získaných z buniek s primárnymi stenami.

Predovšetkým, celulózové mikrofibrily získané z dreva, pochádzajú zo sekundárnych stien. To znamená, že ich stupeň kryštalinity je vyšší ako 70 %. Počas homogenizačného stupňa sa mikrofibrily získané z dreva rozbijú, namiesto toho aby sa ich vlákna rozplietli, tak ako je to počas homogenizácie celulózových nanofibríl, získaných z primárnych stien. V dôsledku toho celulózové mikrofibrily získané zo sekundárnych stien, nemajú charakter amorfných fibríl, ale skôr mikrokryštalických mikrofibríl.

Navyše morfológia mikrofibríl a nanofibríl je rôzna. V skutočnosti mikrokryštalické mikrofibrily, získané napríklad z celulózy so sekundárnymi stenami ako je drevená drvina, existujú zvyčajne vo forme agregátov s veľkosťou od niekoľko desiatok na-

nometrov až do niekoľko mikrometrov, ktoré sú zložené z elementárnych fibríl, ktoré sa počas homogenizačného stupňa môžu rozplieť. Naproti tomu celulóзовé nanofibrily, získané z buniek s primárnymi stenami, majú priemer nepresahujúci niekoľko nanometrov a existujú vo forme vlákien.

Je pomerne dobre dokázané, že ťažkosti s redisperziou celulóзовých mikrofibríl a nanofibríl sú spojené s existenciou početných vodíkových väzieb medzi fibrilami, vznikajúcich počas sušenia. Množstvo vodíkových väzieb na jednotku hmotnosti celulózy priamo súvisí s morfológiou týchto mikrofibríl alebo nanofibríl a presnejšie povedané, je úmerné ich špecifickému povrchu; čím väčší je špecifický povrch, tým väčší je počet vodíkových väzieb na jednotku hmotnosti celulózy. Vďaka zvláštnej morfológii celulóзовých nanofibríl, získaných z buniek s primárnymi stenami, je špecifický povrch týchto nanofibríl oveľa väčší ako povrch mikrofibríl. Odborník by teda logicky očakával, že redisperzia celulóзовých nanofibríl bude spôsobovať väčšie problémy.

Podľa súčasného stavu techniky, už opísaného, by sa dalo očakávať, že na dobrú redisperziu sušených nanofibríl budú potrebné väčšie množstvá prísad ako na redisperziu mikrofibríl.

Podstata vynálezu

Predložený vynález však na rozdiel od očakávania ukazuje, že na dobrú redisperziu sušených nanofibríl, postačujú relatívne malé množstvá prísady, bez toho aby bolo potrebné použiť podmienky na extrémne vysoké šmykové napätie. Navyše bolo prekvapivo zistené, že doteraz navrhované množstvá sú značne nevýhodné, čo sa týka zachovania reologických vlastností nanofibríl.

Je to spôsobené tým, že kryštalické mikrofibrily, napríklad celulóзовé mikrofibrily získané zo sekundárnych stien, sa správajú ináč, ako nanofibrily z buniek s primárnymi stenami.

Príčinou toho je, že mikrokryštalické mikrofibrily bez prí-

sad nie sú dispergovateľné vo vodnom prostredí; vylučujú sa usadzovaním, len čo sa miešanie zastaví, dokonca aj keď sa použijú prostriedky na veľmi vysoké šmykové napätie. Navyše, nevykazujú reologické vlastnosti, charakterizované poklesom viskozity s rastúcim šmykovým napätím ("shear-thinning").

Na druhej strane, charakter nanofibríl získaných z primárnych stien, dovoľuje disperziu vo vodnom prostredí. K tomu tieto nanofibrily dodávajú prostrediu, do ktorého sú vnesené, celkom špecifický ("shear-thinning") reologický profil.

Sušenie všeobecne nepriaznivo pôsobí nielen na schopnosť redisperzie sušených nanofibríl a na viskozitu disperzií, ale aj na ich reologický profil. Veľké množstvá prísad, zvyčajne používaných na redisperziu mikrokryštalických mikrofibríl, ako sú mikrofibrily získané z dreva (t.j. rovnaké množstvo prísady ako mikrofibríl) nedávajú dobré výsledky, čo sa týka reologického profilu ("shear-thinning") v prípade celulóзовých nanofibríl získaných z primárnych stien: reologický profil sa stáva viac newtonovský, t.j. prejavuje sa menší pokles viskozity s vyšším šmykovým napätím.

Ako je zrejmé, nepriaznivé dôsledky sušenia v podstate amorfných celulóзовých nanofibríl, prejavujúce sa pri ich redisperzii a v ich reologických vlastnostiach (viskozita pri nízkom a vysokom šmykovom napätí, reologický profil), nemôžu byť uspokojivo odstránené na základe znalostí získaných pri štúdiu pridávania prísad k mikrokryštalickým mikrofibrilám, napríklad k mikrofibrilám získaným z buniek so sekundárnymi stenami.

Predložený vynález tak prináša jednoduché a účinné riešenie týchto problémov.

Tento aj ďalšie ciele sú dosiahnuté predkladaným vynálezom, ktorého prvým predmetom je kompozícia obsahujúca v podstate amorfné celulóзовé nanofibrily, najmenej jednu prísadu vybranú zo skupiny karboxycelulóza so stupňom substitúcie vyšším ako 0,95, prírodný polysacharid, polyol a prípadne aspoň jednu vedľajšiu prísadu, pričom obsah prísady a prípadnej vedľajšej prí-

sady je menší alebo rovný 30 % hmotnostným vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl a prísady a prípadnej vedľajšej prísady.

Iným predmetom predkladaného vynálezu je spôsob prípravy kompozície, v ktorej sa celulózové nanofibrily pripravujú z celulózovej drviny uskutočnením aspoň jednej extrakcie, ktorá je prípadne nasledovaná aspoň jedným bieliacim stupňom, po ktorom sa výsledná drvina oddelí a uskutoční sa aspoň jeden homogenizačný cyklus, zahŕňajúci nasledujúce kroky:

- k suspenzii nanofibríl, ktorá je prípadne podrobená aspoň jednému homogenizačnému cyklu, sa pridá aspoň nejaké množstvo prísady a prípadnej vedľajšej prísady (vedľajších prísad),
- takto vzniknutá suspenzia sa vysuší.

Tretí predmet vynálezu sa týka suspenzie obsahujúcej celulózové nanofibrily, ktorá sa získava redispergovaním kompozície podľa vynálezu.

Predkladaný vynález umožňuje navrhnúť spôsob sušenia v podstate amorfných nanofibríl v prítomnosti prísad a taktiež navrhnúť kompozície, ktoré sa vysušia tak, že sú ľahko redispergovateľné, pričom si zachovávajú reologické vlastnosti pôvodných nesušených suspenzií. Suspenzie podľa vynálezu, ktoré sa získajú po redisperzii týchto kompozícií, majú dobrú úroveň viskozity pri nízkej šmykovej rýchlosti a taktiež reologický profil, charakterizovaný poklesom viskozity s rastúcim šmykovým napätím ("shear-thinning").

Navyše prostriedky použité na redisperziu sušených kompozícií podľa vynálezu sú podstatne menej náročné, ako prostriedky zvyčajne používané na redisperziu sušených mikrofibríl získaných z dreva alebo iných sekundárnych stien.

Ďalšie charakteristické črty a výhody predkladaného vynálezu budú jasné po prečítaní opisu a príkladov uvedených ďalej.

Ako už bolo uvedené, predmet predkladaného vynálezu je prídanie prísad (suplementácia) k podstate amorfným celulózovým na-

nofibrilám.

Pojem "v podstate amorfný" znamená nanofibrily, ktorých stupeň kryštalinity je menší alebo rovný 50 %. Podľa špecifického variantu predloženého vynálezu sa stupeň kryštalinity pohybuje medzi 15 % a 50 %. Výhodne je stupeň kryštalinity menší ako 50 %.

Celulózové nanofibrily, ktoré sú spracované podľa predloženého vynálezu, sú získané z buniek, ktoré výhodne obsahujú aspoň približne 80 % primárnych stien. Obsah primárnych stien je výhodne aspoň 85 % hmotnostných.

Tieto vlastnosti majú najmä parenchymatické bunky. Ako príklad parenchýmov je možné uviesť drvinu cukrovej repy, citrusové plody ako citróny, pomaranče a grapefruity a väčšinu ovocia a zeleniny.

Navyše podľa zvlášť výhodného uskutočnenia je povrch nanofibríl v kompozíciách podľa vynálezu nasýtený karboxylovými kyselinami a kyslými polysacharidmi samotnými alebo v zmesi.

Termín "karboxylové kyseliny" znamená jednoduché karboxylové kyseliny alebo ich soli. Tieto kyseliny sú výhodne vyberané z urónových kyselín. Spomenuté urónové kyseliny sú najmä kyselina galakturónová a kyselina glukurónová.

Ako kyslé polysacharidy je možné uviesť pektíny, najmä kyseliny polygalakturónové. Tieto kyslé polysacharidy môžu byť prítomné ako zmes s hemicelulózami.

Celulózové nanofibrily majú účinný priemer medzi približne 2 nm a približne 10 nm, najmä medzi približne 2 nm a približne 4 nm.

Podľa zvlášť výhodného postupu uskutočnenia predloženého vynálezu sú nanofibrily v kompozíciách podľa vynálezu, získané postupom, ktorý je opísaný ďalej. Tento postup je aplikovaný najmä na drvinu zeleniny s primárnymi stenami, ako napríklad na repnú drvinu, po predbežnej extrakcii sacharózy metódami známymi

v odbore.

Postup zahŕňa nasledujúce kroky:

- (a) prvú kyslú alebo zásaditú extrakciu, po ktorej sa získa prvý tuhý zvyšok,
- (b) prípadnú druhú extrakciu prvého tuhého zvyšku, ktorá sa uskutoční za alkalických podmienok, pričom sa získa druhý tuhý zvyšok,
- (c) premytie prvého alebo druhého tuhého zvyšku,
- (d) prípadné bielenie premytého zvyšku,
- (e) zriedenie tretieho tuhého zvyšku, ktorý sa získal v stupni (d), tak aby obsahoval približne 2 až 10 % hmotnostných tuhej látky,
- (f) homogenizáciu zriedenej suspenzie.

V stupni (a) znamená termín "drvina" mokrá dehydrovanú drvinu, silážovanú alebo čiastočne depektinovanú.

Extrakčný krok (a) sa môže uskutočniť v kyslom alebo zásaditom prostredí.

Pri kyslej extrakcii sa drvina suspenduje niekoľko minút vo vodnom roztoku tak, aby sa okyslená suspenzia homogenizovala pri pH 1 až 3, výhodne medzi pH 1,5 až 2,5.

Tento postup sa uskutoční s koncentrovaným roztokom kyseliny, ako je kyselina chlorovodíková alebo kyselina sírová.

Tento krok môže byť výhodný tým, že odstráni kryštály oxalátu vápenatého, ktoré môžu byť prítomné v drvine, a ktoré vďaka svojej vysoko abrazívnej schopnosti môžu pôsobiť komplikácie pri homogenizačnom kroku.

Pri zásaditej extrakcii sa drvina pridá k alkalickému roztoku zásady, napríklad hydroxidu sodného alebo hydroxidu draselného s koncentráciou menšou ako 9 % hmotnostných, najmä menej ako 6 % hmotnostných. Výhodná koncentrácia zásady je medzi 1 a 2 % hmotnostnými.

Aby sa obmedzili oxidačné reakcie celulózy, môže sa pridať

malé množstvo vodorozpustného antioxidantu, ako je siričitan sodný Na_2SO_3 .

Krok (a) sa zvyčajne uskutočňuje pri teplote medzi približne 60 °C a 100 °C, výhodne medzi približne 70 °C a približne 95 °C.

Krok (a) trvá približne 1 hodinu až približne 4 hodiny.

Počas kroku (a) dochádza k parciálnej hydrolýze za uvoľnenia a solubilizácie väčšiny pektínov a hemicelulóz, pričom molekulárna hmota celulózy zostáva zachovaná.

Zo suspenzie vzniknutej v kroku (a) sa získa tuhý zvyšok známymi metódami. Je možné ho získať odstredením, filtráciou za vákua alebo pod tlakom, napríklad cez gázu alebo v kalolise, alebo taktiež odparením.

Takto získaný tuhý zvyšok sa prípadne podrobí druhému extrakčnému kroku, ktorý sa uskutoční za alkalických podmienok.

Druhý extrakčný krok, krok (b), sa uskutoční keď prvý extrakčný krok bol uskutočnený za alkalických podmienok, druhý stupeň sa môže, ale nemusí uskutočniť.

Táto druhá extrakcia sa uskutoční použitím zásady, výhodne hydroxidu sodného alebo hydroxidu draselného, ktorej koncentrácia je menšia než približne 9 % hmotnostných, výhodne približne 1 % až 6 % hmotnostných.

Alkalický extrakčný krok trvá približne 1 až 4 hodiny. Výhodne tento krok trvá približne 2 hodiny.

Po tejto druhej extrakcii, pokiaľ bola uskutočnená, sa získa druhý tuhý zvyšok.

V kroku (c) sa zvyšok z kroku (a) alebo (b) premyje starostlivo vodou, aby sa získal celulóзовý materiál.

Celulóзовý materiál z kroku (c) sa potom prípadne bieli v kroku (d) použitím štandardných metód. Môže sa napríklad usku-

točniť bielenie chloritanom sodným, chlórnanom sodným alebo peroxidom vodíka v množstve 5 až 20 % vzhľadom na množstvo vložených tuhých látok.

Bieliace činidlá sa môžu použiť v rôznych množstvách, pri teplotách približne od 18 °C do 80 °C, výhodne približne medzi 50 °C a 70 °C.

Krok (d) trvá približne 1 až 4 hodiny, výhodne približne 1 hodinu až 2 hodiny.

Získa sa tak celulóзовý materiál obsahujúci 85 až 95 % hmotnostných celulózy.

Po tomto bieliacom kroku je výhodné premyť celulózu starostlivo vodou.

Výsledná suspenzia, ktorá bola prípadne vybielená, sa potom znovu zriedi vodou na suspenziu obsahujúcu 2 až 10 % tuhých látok (krok (e)) predtým, ako sa podrobí homogenizačnému kroku (krok(f)), ktorý zahŕňa aspoň jeden cyklus.

Podľa prvého variantu sa nanofibrily zmiešajú s prísadou pred homogenizačným krokom.

Podľa druhého variantu vynálezu sa celulóзовé nanofibrily zmiešajú s prísadou po prebehnutí aspoň jedného homogenizačného cyklu.

Homogenizačný krok zodpovedá miešacej alebo miesiacej operácii alebo akejkoľvek operácii vyvolávajúcej vysoké mechanické šmykové napätie, po ktorej nasleduje jeden alebo viac prechodov bunkovej suspenzie otvorom s malým priemerom, pričom sa suspenzia vystaví tlakovému úbytku najmenej 20 Mpa a šmykovému napätiu pri vysokej rýchlosti a následnému rýchlemu zabrzdzeniu nárazom.

Miešanie alebo mixovanie sa uskutočňuje napríklad v mixéri alebo miesiči (raz alebo niekoľkokrát) po dobu približne od niekoľko minút do jednej hodiny v prístroji, ako je prístroj Waring Blendor so štvornožovým rotorom, alebo ako je kolesový mlyn, alebo v akomkoľvek inom type miesiča, napríklad v koloidnom

mlyne.

Vlastná homogenizácia sa výhodne uskutoční v homogenizátore, ako je napríklad Menton Gaulin, v ktorom sa suspenzia podrobí šmykovému napätiu pri vysokej rýchlosti a vysokom tlaku v úzkej štrbine a proti nárazovému prstencu. Taktiež sa môže použiť Micro Fluidizer, čo je homogenizátor skladajúci sa z motora na stlačený vzduch, ktorý vyvíja veľmi vysoké tlaky, z interakčnej komory v ktorej dochádza k homogenizačnej operácii (pozdĺžny smyk, nárazy a kavitácia) a z nízkotlakovej komory umožňujúcej dekompresiu disperzie.

Suspenzia sa vnáša do homogenizátora výhodne po predchádzajúcom zahriati na teplotu medzi 40 a 120 °C, výhodne medzi 85 a 95 °C.

Počas homogenizácie sa teplota udržiava medzi 95 a 120 °C, výhodne nad 100 °C.

Suspenzia sa v homogenizátore podrobí tlakom medzi 20 a 100 Mpa, výhodne nad 50 Mpa.

Homogenizácie celulózovej suspenzie sa dosiahne jednou alebo viacerými homogenizačnými operáciami, počet ktorých môže byť medzi 1 a 20, výhodne medzi 2 a 5, pokiaľ sa nezíska stabilná suspenzia.

Homogenizačná operácia môže byť výhodne nasledovaná operáciou s vysokým mechanickým šmykovým napätím, napríklad v prístroji Silverson Ultra Turrax.

Je potrebné poznamenať, že tento spôsob bol opísaný v Európskej patentovej prihláške EP 726,356 z 07/02/96, na ktorú sa v prípade potreby odkazujeme. Najmä príklad 20 v uvedenom texte opisuje metódu prípravy suspenzie v podstate amorfných celulózových nanofibríl.

V ďalšom budú opísané prísady.

Prvá prísada, alebo len prísada, ktorá tvorí časť kompozície podľa vynálezu, je vybraná zo skupiny obsahujúcej karboxyce-

lulózu vo forme soli alebo v kyslej forme so stupňom substitúcie vyšším ako 0,95, prírodný polysacharid, alebo polyol.

Uvedené prísady môžu byť prítomné samotné alebo ako zmesi.

Podľa prvého spôsobu obsahuje kompozícia podľa vynálezu ako prísadu karboxycelulózu so špecifickým stupňom substitúcie.

Celulóza použitá ako prísada, je najmä karboxymetylcelulóza. Celulóza je polymér zložený z glukózových monomérnych jednotiek. Karboxylová skupina sa vnáša spôsobom, ktorý je sám o sebe známy a to reakciou celulózy s kyselinou chlóractoovou.

Stupeň substitúcie zodpovedá počtu karboxymetylových skupín na jednotku glukózy. Maximálna teoretická hodnota stupňa substitúcie je 3.

Podľa vynálezu je preto stupeň substitúcie karboxymetylcelulózy vyšší ako 0,95.

Stupeň polymerizácie karboxymetylcelulózy použitej ako prísada k nanofibrilám, sa podľa vynálezu pohybuje v širokom rozsahu. Sú vhodné karboxymetylcelulózy s vysokou molekulovou hmotnosťou (vysoký stupeň polymerizácie, vysoká viskozita), rovnako ako aj karboxymetylcelulózy s nízkou molekulovou hmotnosťou (nízky stupeň polymerizácie, nízka viskozita).

V prvej kategórii je možné sa zmieniť o celulózach, ktoré majú viskozitu medzi približne 9 000 mPa.s, merané v 1%-nom vodnom roztoku (Brookfield, 30 ot/min.), a 250 mPa.s, merané v 6%-nom vodnom roztoku (Brookfield, 60 ot/min.)

V druhej kategórii, je možné sa zmieniť o celulózach, ktoré majú viskozitu medzi približne 250 mPa.s, merané v 6%-nom vodnom roztoku (Brookfield, 60 ot/min.) a 10 mPa.s, merané v 6%-nom vodnom roztoku (Brookfield, 60 ot/min.).

V prípade prvej kategórie je obsah karboxymetylcelulózy menší alebo rovný 30 % hmotnostným.

V prípade druhej kategórie je obsah karboxymetylcelulózy najmä medzi 10 a 30 % hmotnostnými.

Prísada prítomná v kompozícii podľa vynálezu, môže byť taktiež prírodný polysacharid.

Tento polysacharid môže byť bakteriálneho, živočíšneho alebo rastlinného pôvodu.

Polysacharidy sú polyméry zložené zo sacharidových jednotiek. Výhodne sa používajú polysacharidy v aniónovej alebo neiónovej forme.

Ako vhodné aniónové polysacharidy je možné uviesť (bez toho aby ich vymenovanie znamenalo obmedzenie) napríklad xantánovú gumu, sukcinoglykány, karagenány a algináty.

Ako vhodné neiónové polysacharidy je možné uviesť napríklad galaktomanány, ako je guarová guma a karobová guma. Vhodný je taktiež škrob a jeho neiónové deriváty, rovnako ako aj neiónové deriváty celulózy.

Podľa špecifického spôsobu podľa vynálezu sa ako prísada používa aniónový polysacharid, najmä xantánová guma.

Ako vhodné polyoly je možné uviesť najmä polyvinylalkohol.

Jedno z výhodných uskutočnení predloženého vynálezu sa týka kompozície, kde prísadou je opísaná karboxycelulóza.

Druhé špecifické uskutočnenie sa týka prísady, ktorou je polysacharid, výhodne aniónový polysacharid, prípadne kombinovaný s opísanou karboxycelulózou.

Kompozícia podľa vynálezu môže taktiež obsahovať jednu z vedľajších prísad, vybranú z nasledujúcej skupiny:

- karboxycelulóza so stupňom substitúcie nižším alebo rovným 0,95, výhodne karboxymetylcelulóza,
- sacharidové monoméry alebo oligoméry,
- zlúčeniny vzorca $(R^1R^2N)COA$, kde substituenty R^1 a R^2 ,

ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, sú atóm vodíka alebo alkylová skupina s jedným až desiatimi atómami uhlíka, výhodne s jedným až piatimi atómami uhlíka, A je atóm vodíka, alkylová skupina s jedným až desiatimi atómami uhlíka, výhodne s jedným až piatimi atómami uhlíka alebo alternatívne skupina R^1R^2N , kde substituenty R^1 a R^2 , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, sú atóm vodíka alebo alkylová skupina s jedným až desiatimi atómami uhlíka, výhodne s jedným až piatimi atómami uhlíka,

- katiónové alebo amfotérne povrchovo aktívne látky,

pričom tieto vedľajšie prísady sa môžu použiť samotné, alebo ako zmes.

Je namieste poznamenať, že uvedené pozorovania, týkajúce sa charakteru a viskozity karboxycelulózy a najmä karboxymetylcelulózy s vysokým stupňom substitúcie, platia aj tu, s výnimkou stupňa substitúcie.

Čo sa týka sacharidových monomérov a oligomérov, zasluhujú zvláštnu zmienku sorbit, sacharóza a fruktóza (bez toho aby ich vymenovanie znamenalo obmedzenie iba na ne).

Čo sa týka zlúčenín typu $(R^1R^2N)COA$, je výhodné použiť zlúčeniny obsahujúce dve amidové funkcie. Výhodne sa dá ako vedľajšia prísada použiť močovina.

Z katiónových povrchovo aktívnych látok si zasluhujú zmienku katiónové kvartérne amóniové deriváty, ako napríklad katiónové deriváty imidazolínu, alkyltrimetylamóniové halogenidy, dialkyldimetylamóniové halogenidy, dialkylamóniové halogenidy, alkyl dimetylbenzylamóniové halogenidy, alebo alkyl dimetyletylamóniové halogenidy a Quat estery.

Ako príklady vhodných katiónových zlúčenín možno uviesť produkty série Rhodquat, predávané firmou Rhône-Poulenc. Je taktiež možné použiť syntetické katiónové polyméry, známe pod CTFA generický názvom "Polyquaternium", napríklad polyméry Mira-

pol A15[®] alebo Mirapol 550[®] od firmy Rhône-Poulenc.

Povrchovo aktívne látky, ktoré tvoria časť kompozície podľa vynálezu, môžu byť taktiež amfotérne povrchovo aktívne látky. Tak napríklad sa môžu použiť (bez toho aby ich vymenovanie znamenalo obmedzenie iba na ne) alkylpolyamínové amfotérne deriváty, alkylbetaíny, alkyl dimetylbetaíny, alkylamidopropyl-betaíny, alkylamidopropyldimetylbetaíny, alkyltrimetylsulfobetainy, imidazolínové deriváty ako alkylamfoacetáty, alkylamfodi-acetáty, alkylamfopropionáty, alkylamfodipropionáty, alkylsul-taíny, alebo alkylamidopropylhydroxysultaíny a kondenzačné pro-dukty mastných kyselín a proteínových hydrolyzátov, pričom sa tieto zlúčeniny môžu použiť samostatne alebo ako zmes.

Na účely predloženého vynálezu môžu byť zvlášť vhodné po-vrchovo aktívne látky Mirapon[®] Excel, Mirataine[®] CBS, Mirataine[®] CB, Mirataine H2CHA[®], Ampholac 7T/X[®], Ampholac 7C/X[®], séria Mira-nol[®], Amphionic[®] SFB a Amphionic[®] XL.

Pokiaľ kompozície podľa vynálezu obsahujú jednu alebo viac uvedených prísad, ich obsah je menší ako 30 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl a prísady a aj vedľajšej prí-sady. Nie je potrebné hovoriť,, že obsah prísady (prísad) a ved-lajšej prísady (vedľajších prísad) je menší alebo rovný ako 30 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl a prísady (prísad) a vedľajšej prísady (vedľajších prísad).

Podľa prvého špecifického variantu vynálezu obsahujú kompo-zície aspoň jednu prírodu a aspoň jednu vedľajšiu prírodu vy-branú zo skupiny karboxycelulóza so stupňom substitúcie nižším alebo rovným 0,95, sacharidové monoméry a oligoméry, alebo zlú-čeniny vzorca $(R^1R^2N)COA$.

V prípade tohto prvého variantu je obsah vedľajšej prísady nižší ako 30 %, výhodne 1 až 25 % hmotnostných, vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl a prísady a aj vedľajšej prísady.

Podľa druhého špecifického variantu vynálezu obsahujú kom-pozície aspoň jednu prírodu a ako vedľajšiu prírodu aspoň jednu

zlúčeninu vybranú z katiónových a amfotérnych povrchovo aktívnych látok.

V prípade tohto druhého variantu je obsah vedľajšej prísady 1 až 10 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl, prísady a vedľajšej prísady.

V každom z týchto variantov je obsah prísady nižší alebo rovný 30 % hmotnostným vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl a prísady alebo vedľajšej prísady.

V prípade redisperzných prísad, ako je karboxycelulóza s vysokým stupňom substitúcie (stupeň substitúcie vyšší ako 0,95) alebo vedľajších prísad, ako celulóza s nízkym stupňom substitúcie (stupeň substitúcie je nižší alebo rovný 0,95), čím vyššia je ich koncentrácia, tým viac znižujú schopnosť celulózových nanofibríl znižovať pokles viskozity so šmykovým napätím a to tým, že modifikujú disperzný stav celulózových nanofibríl vo vode. Pre koncentrácie karboxycelulózy vyššie ako 30 % hmotnostných vzhľadom na váhu nanofibríl a prísady a vedľajšej prísady, a to aj keď sú nanofibrily redispergovateľné, ich reologický profil sa stáva viac newtonovský, t.j. pokles viskozity s rastúcim šmykovým napätím ("shear-thinning") je menší, čo je nežiaduce.

V prípade použitia karboxycelulózy s vysokým stupňom substitúcie bolo zistené, že je účinnejšia ako karboxycelulóza s nízkym stupňom substitúcie, čo sa týka redisperzných schopností a udržiavania reologického profilu celulózových nanofibríl, charakterizovaného poklesom viskozity so šmykovým napätím ("shear-thinning"). Pre podobné množstvo karboxycelulózy sa teda potrebná koncentrácia karboxycelulózy s vysokým stupňom substitúcie môže výhodne znížiť oproti množstvu karboxycelulózy s nižším stupňom substitúcie.

Uvedený obsah prísady a prípadnej vedľajšej prísady sa takto môže znížiť na menší alebo rovný 25 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl, prísady a prípadnej vedľajšej prísady; výhodne je tento obsah 5 % až 25 % hmotnostných vzhľadom na rovnaký základ, pričom celulózové nanofibrily sa

ľahko redispergujú a zachovávajú si reologické vlastnosti ("shear-thinning").

Je potrebné poznamenať, že použitie takých vedľajších prísad ako sú uvedené umožňuje v kombinácii s karboxymetylcelulózou zosilniť tento profil celulóзовých nanofibríl po redispergovaní.

Pritom kompozície podľa vynálezu obsahujú aspoň 40 % hmotnostných tuhých látok, najmä aspoň 60 % hmotnostných a výhodne aspoň 70 % hmotnostných.

Ako už bolo uvedené, je výhodou, že sušenie suspenzií až do tohto stupňa obsahu tuhých látok nemá nepriaznivý vplyv na reologický profil suspenzií.

Veľkosť častíc kompozície podľa vynálezu sa môže pohybovať v širokom rozmedzí. Zvyčajne je medzi 1 μm a niekoľkými milimetrami.

Teraz bude spôsob prípravy kompozícií podľa vynálezu opísaný podrobnejšie.

Spôsob prípravy podľa vynálezu spočíva v tom, že najprv sa z celulóзовej drviný pripraví celulóзовé nanofibrily, uskutoční sa hydrolýza, prípadne s následným bielením takto spracovanej drviný v aspoň jednom kroku. Všetko, čo už bolo uvedené, zostáva v platnosti a nebude tu opäť opakované.

Prvý krok spôsobu prípravy kompozícií podľa vynálezu spočíva v pridaní aspoň nejakého množstva prísady prípadne vedľajšej prísady (vedľajších prísad) k suspenzii nanofibríl, ktorá prípadne bola podrobená aspoň jednému homogenizačnému cyklu. V nasledujúcom druhom kroku sa takto upravená suspenzia suší.

Podľa prvého výhodného variantu predloženého vynálezu sa pridanie aspoň nejakého množstva prísady a prípadne vedľajšej prísady (vedľajších prísad) uskutoční po homogenizačnom kroku.

Pri jednom zvlášť výhodnom spôsobe podľa vynálezu sa k suspenzii pridá aspoň nejaké množstvo prísady a prípadne vedľajšej

prísady (vedľajších prísad) po homogenizačnom kroku po tom, čo táto suspenzia bola podrobená aspoň jednému koncentračnému kroku.

Koncentračný krok (kroky) môže byť filtrácia, centrifugácia alebo odparenie časti vody zo suspenzie. Je možné napríklad použiť filtráciu za vákua alebo pod tlakom, rozprašovacie veže, sušiarne alebo mikrovlnné sušiarne.

Je možné taktiež použiť zrážanie, napríklad v alkohole, ako je etanol, izopropanol alebo akýkoľvek iný podobný alkohol, uskutočniť separáciu cyklom zmrazenie-rozmrazenie alebo dialýzou oproti hygroskopickému roztoku, v ktorom je veľkosť molekúl väčšia ako veľkosť pórov v použitej membráne.

Tieto metódy sú tu uvádzané iba ako príklad a neznamenajú vyčerpávajúci zoznam.

Podľa tohto spôsobu sa koncentračný krok môže uskutočňovať tak dlho, až sa dosiahne koncentrácia tuhých látok približne 35 % hmotnostných, najmä 5 až 25 % hmotnostných.

Pridanie prísady a prípadne vedľajšej prísady (vedľajších prísad) sa uskutoční o sebe známym spôsobom, t.j. akýmkoľvek spôsobom, ktorý umožní homogénne vnesenie roztoku, suspenzie alebo prášku do suspenzie, ktorá má sklon k pastovitej konzistencii. Môžu sa napríklad použiť miesiče, extrudéry a mixéry.

Táto operácia sa môže uskutočňovať v širokom teplotnom rozmedzí, zvlášť medzi teplotou miestnosti a 80 °C. Môže byť výhodné, ak sa vnesenie uskutoční pri teplote, pri ktorej prebieha koncentrácia. Rovnako je vhodné spomenúť, že teplota približne medzi 50 až 80 °C môže taktiež uľahčovať pridanie prísady tým, že napríklad znižuje jej viskozitu.

Pri druhom spôsobe podľa vynálezu sa k suspenzii pridá a aspoň nejaké množstvo prísady, prípadne vedľajšej prísady (vedľajších prísad), po homogenizačnom kroku pred tým, ako je táto suspenzia podrobená aspoň jednému koncentračnému kroku.

V tomto prípade koncentračný krok (alebo kroky), ktorý sa uskutoční po pridaní prísady, prípadne vedľajšej prísady, prebieha rovnakým spôsobom ako bolo opísané .

Pri tomto variante uskutočnenia podľa vynálezu je výhodné uskutočniť pridanie (suplementáciu) potom ako bola suspenzia podrobená jednému alebo viacerým koncentračným krokom.

Podľa druhého výhodného variantu predloženého vynálezu sa pridanie aspoň nejakého množstva prísady a prípadne vedľajšej prísady (vedľajších prísad) uskutoční pred alebo počas homogenizačného kroku. Ak je naznačené, že pridanie sa uskutoční počas homogenizačného kroku, znamená to, že prísada a prípadne vedľajšia prísada (alebo vedľajšie prísady) sa vnesú po tom, ako bola drvina podrobená aspoň jednému cyklu homogenizačného kroku.

Pridávanie sa deje spôsobom opísaným v súvislosti s prvým variantom.

Pred vlastným sušiacim krokom môže byť výhodné urobiť úpravu suspenzie, ktorá bola koncentrovaná ako bolo opísané .

Táto úprava sa uskutoční spôsobom, ktorý je pre odborníkov bežný. Zmienku si zasluhuje extrúzia a granulácia (bez toho aby sa spôsob obmedzoval len na tieto možnosti).

Prvý spôsob sa uskutočňuje v štandardných typoch lisovacej aparatury, druhý sa môže uskutočňovať napríklad v bubnoch alebo granulátoroch.

Sušenie sa uskutočňuje akýmkoľvek spôsobom, ktorý je pre odborníka bežný, za predpokladu, že sa zaručí rovnomerná teplota upravenej alebo neupravenej suspenzie.

V tomto ohľade si zasluhuje zmienku odparovanie v sušičkách na dopravnom páse, s odsávaním alebo bez neho, sálavým alebo nesálavým teplom, v rotačných sušičkách alebo vo vírivých sušičkách alebo lyofilizáciou.

V zvlášť výhodnom variante podľa predloženého vynálezu sa sušiaci krok uskutočňuje tak, aby sušený produkt neobsahoval me-

nej ako 3 % hmotnostné vody vzťahnuté na hmotnosť získaného tuhého materiálu. Zvlášť výhodný obsah vody je 10 až 30 % hmotnostných, čo umožňuje nepresiahnuť hodnotu, za ktorou redisperzia nanofibríl už nemusí byť úplná.

Sušenie sa výhodne uskutočňuje na vzduchu, aj keď si je možné predstaviť aj uskutočnenie v atmosfére inertného plynu, ako je napríklad dusík.

Zmienku si zasluhuje aj to, že je výhodné uskutočňovať sušenie v atmosfére s riadenou vlhkosťou, a tak že je možné udržiavať v kompozícii žiadaný stupeň vlhkosti.

Sušiacia teplota by mala obmedziť degradáciu karboxylových kyselín v kyslých polysacharidoch, hemicelulózach alebo degradáciu prísad a vedľajších prísad a pohybuje sa najmä medzi 30 a 80 °C, výhodne medzi 30 a 60 °C.

Poznamenávame, že by nebolo odchýlkou od zmyslu predloženého patentu, keby sa sušiacia operácia uskutočňovala v niekoľkých stupňoch, z ktorých niektoré by používali prostriedky opísané koncentračný krok.

Po sušiacom kroku sa získaná kompozícia môže miesiť.

Pokiaľ sa zvolí táto možnosť, je veľkosť častíc prášku obvykle medzi 1 μm a niekoľkými milimetrami, výhodne medzi 30 μm a niekoľkými milimetrami. Takáto veľkosť častíc do istej miery uľahčuje redisperziu a zároveň obmedzuje manipulačné problémy.

Iným predmetom predloženého vynálezu je suspenzia celulózo-vých nanofibríl, ktorá sa získa redisperziou suplementovanej kompozície podľa vynálezu vo vode alebo akomkoľvek inom médiu.

Vedľa skutočnosti, že sa dá získať redisperziou kompozície podľa vynálezu, má suspenzia podľa vynálezu reologický profil, charakterizovaný poklesom intenzity so šmykovým napätím ("shear-thinning").

Navyše pre šmykovú rýchlosť aspoň 1 s^{-1} má takáto suspenzia

viskozitu zodpovedajúcu aspoň 50 % hodnoty pre suspenziu celuló-zových nanofibríl, ktorá nebola podrobená sušiacemu kroku a ktorá neobsahuje prísady alebo vedľajšie prísady.

Predložený vynález sa taktiež týka použitia karboxycelulózy, najmä karboxymetylcelulózy a prípadne vedľajších prísad, s v podstate amorfnými celulóзовými nanofibrilami s cieľom zachovania reologického profilu, charakterizovaného poklesom viskozity so šmykovým napätím ("shear-thinning") na prípravu suspenzie obsahujúcej v podstate amorfné celulóзовé nanofibrily, ktoré boli podrobené sušiacemu kroku.

Všetko, čo bolo povedané prísadách, vedľajších prísadách a ostatných prvkoch, z ktorých sa skladá kompozícia podľa vynálezu a o príprave uvedenej kompozície, zostáva v platnosti a možno sa na to odvolať.

Kompozícia podľa vynálezu a suspenzie získané redisperziou týchto kompozícií môžu byť použité v mnohých oblastiach, kde sa vyžaduje "shear-thinning" reologický profil. Môže to byť u kva-palín používaných pri spracovaní ropy, pre formulácie určené pre odbor kozmetiky, detergentov, pre potravinárstvo alebo alternatívne pre verejné práce a stavebníctvo.

Konkrétne príklady, ktoré však nijako neobmedzujú rozsah vynálezu, sú uvedené nižšie.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Porovnávací príklad 1

Porovnávací príklad sa uskutočňuje bez prísady alebo vedľajšej prísady.

Použitá zásobná disperzia nanofibríl obsahuje 2,3 % hmotnostných celulóзовých nanofibríl (dodané firmou Générale Sucrière) a je pred použitím homogenizovaná v prístroji Ultra-Turrax pri 14 000 ot/min (1 minúta na 100 g disperzie).

Táto nesusšená zásobná disperzia sa potom zriedi na koncen-

tráciu 0,3 % hmotnostných celulóзовých nanofibríl v destilovanej vode za použitia prístroja Ultra-Turrax pri 8 000 ot/min počas jednej minúty. Tým sa získa kontrolný roztok,

Tá istá zásobná disperzia sa koncentruje v kalolise na materiál obsahujúci 40 % tuhých látok. Získaná tuhá látka sa potom redisperguje na suspenziu obsahujúcu 0,3 % hmotnostných celulóзовých nanofibríl v destilovanej vode za použitia prístroja Ultra-Turrax pri 8 000 ot/min počas jednej minúty. Získa sa tak zmes 1.

Reologické vlastnosti sa stanovia po 24 hodinách na reometri RFS 8400 v Couettovej geometrii (scanovanie sa uskutoční pri šmykovej rýchlosti 1 až 100 s^{-1}).

Výsledky sú uvedené v Tabulke I.

Tabulka I

Šmyková rýchlosť (s^{-1})	Viskozita (Pa.s)	
	Kontrola	Zmes 1
1.27	3.0	2.0×10^{-1}
2.01	1.3	9.6×10^{-2}
5.05	4.3×10^{-1}	4.2×10^{-2}
12.7	1.6×10^{-1}	2.3×10^{-2}
20.1	9.9×10^{-2}	1.8×10^{-2}
50.5	3.2×10^{-2}	8.8×10^{-3}
80.0	1.6×10^{-2}	6.4×10^{-3}

V zmesi 1 dosahuje dekantálny objem (supernatant) po štvorhodinovom státi 10 % a po 24 hodinách presahuje 15 %, zatiaľ čo kontrola zostáva stabilná.

Ďalej viskozita po koncentrácii bez prísady a po redisperzii je iba 7 % pôvodnej viskozity pre šmykovú rýchlosť vyššiu ako alebo rovnú 1 s^{-1} .

Porovnávací príklad ukazuje, že v neprítomnosti prísady ako je karboxymetylcelulózy s vysokým stupňom substitúcie, sušenie celulóзовých nanofibríl a následná redisperzia v prístroji pre veľmi vysoké šmykové napätie (Ultra-Turrex) vedie k nestabilnej disperzii, ktorá pre šmykovú rýchlosť vyššiu ako alebo rovnú 1 s^{-1} stráca 93 % svojej pôvodnej viskozity.

Porovnávací príklad 2

Cielom tohto príkladu je ukázať rozdielne správanie mikrokryštalických celulóзовých mikrofibríl.

1) Príprava systémov na báze celulóзовých mikrofibríl a karboxymetylcelulózy s vysokým stupňom substitúcie:

Karboxymetylcelulóza Blanose 12M8P® sa rozpustí v destilovanej vode.

Roztok sa potom pridá k suspenzii celulóзовých mikrofibríl Acticel 12® (Active Organics) a zmes sa 5 minút mieša v prístroji Ultra-Turrax pri 14 000 ot/min.

Množstvo pridanej karboxymetylcelulózy je 15 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť celulóзовých mikrofibríl a karboxymetylcelulózy.

Zmes sa potom naleje do téglikov, a potom sa suší v sušiareni až kým neobsahuje 97 % tuhých látok (množstvo vody sa stanoví metódou podľa Karla Fischera).

Vysušená zmes sa potom mieša v kávovom mlynčeku a preoseje sa cez 500 μm sito.

2) Redisperzia systémov na báze celulóзовých mikrofibríl a karboxymetylcelulózy s vysokým stupňom substitúcie a charakterizácia:

Získaný prášok sa redisperguje v destilovanej vode na suspenziu obsahujúcu 0,3 % hmotnostných celulóзовých mikrofibríl.

(a) Miešanie sa uskutočňuje za použitia deflokulačného lopatkového miešadla pri 1 000 ot/min počas 30 minút.

Päť minút po ukončení miešania sa suspenzia stáťím rozdelí tak, že supernatant tvorí 91 % objemu.

(b) Miešanie sa uskutoční v prístroji Ultra-Turrax pri 14 000 ot/min počas 5 minút.

Päť minút po ukončení miešania sa suspenzia stáťím rozdelí tak, že supernatant tvorí 91 % objemu.

Tento príklad ukazuje, že k redisperzii mikrofibríl nedochádza, ani keď sa vystaví podmienkam veľmi vysokého šmykového napätia. Je teda zrejmé, že 15 %-ný obsah prísady vzhľadom na mikrokryštalické mikrofibrily nestačí na to aby po vysušení došlo k redisperzii mikrofibríl.

Porovnávací príklad 3

Cieľom tohto príkladu je ukázať rozdielne správanie mikrokryštalických celulóзовých mikrofibríl.

1) Príprava systémov na báze celulóзовých mikrofibríl a xantátovej gummy:

Postupuje sa rovnako ako je opísané v porovnávacom príklade 2, s tým rozdielom, že sa ako prísada použije xantátová guma (Rhodopol 23®) a že jej množstvo je 30 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť celulóзовých mikrofibríl a xantátovej gummy.

2) Redisperzia systémov na báze celulóзовých mikrofibríl a xantátovej gummy a charakterizácia:

Získaný prášok sa redisperguje v destilovanej vode na suspenziu obsahujúcu 0,3 % hmotnostných celulóзовých mikrofibríl.

(a) Miešanie sa uskutočňuje za použitia deflokulačného lopatkového miešadla pri 1 000 ot/min počas 30 minút.

Päť minút po ukončení miešania sa stáťím oddelí supernatant v

množstve 91 % objemu.

(b) Miešanie sa uskutoční v prístroji Ultra-Turrax pri 14 000 ot/min počas 5 minút.

Päť minút po ukončení miešania sa státím oddelí supernatant v množstve 91 % objemu.

Tento príklad ukazuje, že nedochádza k redisperzii mikrofibríl, ani keď sú vystavené podmienkam veľmi vysokého šmykového napätia. Prísady v množstve približne 30 % vzhľadom na mikrokryštalické mikrofibrily nemôžu byť teda použité na redisperziu mikrofibríl po vysušení.

Príklad 4

1) Príprava systémov na báze celulóзовých nanofibríl a karboxymetylcelulózy s vysokým stupňom substitúcie:

Karboxymetylcelulóza (stupeň substitúcie 1,2; pomerne malá viskozita; produkt firmy Drilling Specialities Company - Drispac Superlo) sa rozpustí v destilovanej vode.

Roztok sa potom pridá k zásobnej disperzii nanofibríl (obsahujúcej 2,9 % celulóзовých nanofibríl; dodávaná firmou Générale Sucrière; predtým homogenizovaná v prístroji Ultra-Turrax pri 14 000 ot/min (1 minúta na 100 g disperzie)) a zmes sa 30 minút mieša deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min.

Množstvo pridanej karboxymetylcelulózy je 15 až 30 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť celulóзовých nanofibríl a karboxymetylcelulózy.

Zmes sa potom naleje do téglikov, a potom sa suší vo vetranej sušiarňi pri 40 °C až do obsahu tuhých látok 93 %. Obsah vody sa sleduje metódou podľa Karla Fischera.

Vysušená zmes sa potom mieša v kávovom mlynčeku a preoseje sa cez 500 µm sito.

2) Redisperzia systémov na báze celulózových nanofibríl a karboxymetylcelulózy s vysokým stupňom substitúcie a charakterizácia:

Získaný prášok sa redisperguje v destilovanej vode na suspenziu obsahujúcu 0,3 % hmotnostných celulózových nanofibríl. Miešanie sa uskutočňuje deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min počas 5 minút alebo 30 minút.

Po 24 hodinách sa merajú reologické vlastnosti použitím reometra RFS 8400 v Couettovej geometrii (scanovanie sa uskutoční pri šmykovej rýchlosti 1 až 100 s⁻¹).

Všetky systémy sa porovnávajú so suspenziou nesušených celulózových nanofibríl, zriedenou vodou na obsah 0,3 % pomocou prístroja Ultra-Turrax pri 14 000 ot/min počas 1 minúty (optimálny stav na redisperziu nanofibríl).

Tabuľka II ukazuje účinok koncentrácie karboxymetylcelulózy (Drispac Superlo) na reologický profil celulózových nanofibríl po redisperzii.

Tabuľka II

Šmyková rýchlosť (s ⁻¹)	Viskozita (Pa.s)		
	Kontrola	Zmes 1	Zmes 2
1.27	4.1 x 10 ⁻¹	5.6 x 10 ⁻¹	2.9 x 10 ⁻¹
2.01	2.6 x 10 ⁻¹	4.2 x 10 ⁻¹	1.9 x 10 ⁻¹
5.05	1.3 x 10 ⁻¹	2.5 x 10 ⁻¹	1.1 x 10 ⁻¹
12.7	1.0 x 10 ⁻¹	1.5 x 10 ⁻¹	7.3 x 10 ⁻²
20.1	6.0 x 10 ⁻²	1.2 x 10 ⁻¹	5.4 x 10 ⁻²
50.5	2.8 x 10 ⁻²	7.2 x 10 ⁻²	3.5 x 10 ⁻²
80.0	2.5 x 10 ⁻²	5.7 x 10 ⁻²	2.7 x 10 ⁻²

Kontrolná vzorka: Nesušené celulózové nanofibrily bez prísad, získané zo zásobnej disperzie a zriedené v prístroji Ultra-Turrax pri 14 000 ot/min počas 1 minúty.

Zmes 1: 70 % nanofibríl a 30 % karboxymetylcelulózy; redisperzia deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min počas 5 minút.

Zmes 2: 85 % nanofibríl a 15 % karboxymetylcelulózy; redisperzia deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min počas 30 minút.

Je potrebné zdôrazniť, že suspenzie získané podľa vynálezu sú počas dlhej doby stále.

Navyše sa zistilo, že prídavok karboxymetylcelulózy s vysokým stupňom substitúcie dovoľuje redispergovať sušené nanofibrily a tvorí takú disperziu nanofibríl, ktorá pri obsahu 15 % prísady si zachová najmenej 72 % viskozity nesusenej suspenzie nanofibríl pri šmykovej rýchlosti 1 s^{-1} a pri obsahu 30 % prísady má dokonca najmenej 134 % viskozity nesusenej suspenzie.

Navyše je zachovaný reologický profil charakterizovaný poklesom viskozity so šmykovým napätím ("shear-thinning").

Príklad 5

1) Príprava systémov na báze celulóзовých nanofibríl, karboxymetylcelulózy a sacharózy:

Karboxymetylcelulóza (stupeň substitúcie 1,2; pomerne malá viskozita; Blanose 12M8P, produkt firmy Aqualon) sa rozpustí v destilovanej vode.

Sacharóza sa taktiež rozpustí v destilovanej vode.

Roztok karboxymetylcelulózy sa potom pridá k zásobnej disperzii nanofibríl (obsahujúcej 3,1 % celulóзовých nanofibríl; dodávaná firmou Générale Sucrière; predtým homogenizovaná v prístroji Ultra-Turrax pri 14 000 ot/min (1 minúta na 100 g disperzie)) a zmes sa 30 minút mieša deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min.

V prípade zmesi bez vedľajších prísad (zmes 1) je množstvo pridanej karboxymetylcelulózy 15 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť celulóзовých nanofibríl a karboxymetylcelulózy. Za prítomnosti vedľajšej prísady (zmes 2) je množstvo pridanej karboxymetylcelulózy 10 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť celulóзовých nanofibríl, karboxymetylcelulózy a vedľajšej prísady.

Zmes sa potom naleje do téglikov, a potom sa suší vo vetranej sušiarňi pri 40 °C až do obsahu tuhých látok 96 %. Obsah vody sa sleduje metódou podľa Karla Fischera.

Vysušená zmes sa potom mieša v kávovom mlynčeku a preoseje sa cez 500 µm sito.

Pokiaľ kompozícia obsahuje taktiež vedľajšiu prísadu, pridá sa táto k zásobnej disperzii zároveň s hlavnou prísadou.

Roztok sacharózy sa potom pridá k zásobnej disperzii nanofibríl, ku ktorej už bola pridaná karboxymetylcelulóza, a táto zmes sa mieša deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min počas 30 minút.

Množstvo pridanej karboxymetylcelulózy je 10 % a množstvo pridanej sacharózy je 20 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť celulóзовých nanofibríl, karboxymetylcelulózy a sacharózy (zmes 2).

Zmes sa potom naleje do téglikov, a potom sa suší vo vetranej sušiarňi pri 40 °C až do obsahu tuhých látok 96 %. Obsah vody sa sleduje metódou podľa Karla Fischera.

2) Redisperzia systémov na báze celulóзовých nanofibríl, karboxymetylcelulózy a sacharózy a charakterizácia:

Získané prášky sa redispergujú v destilovanej vode na disperzie obsahujúce 0,3 % hmotnostných celulóзовých nanofibríl. Miešanie sa uskutočňuje deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min počas 30 minút.

Po 24 hodinách sa merajú reologické vlastnosti použitím reometra RFS 8400 v Couettovej geometrii (scanovanie sa uskutoční pri šmykovej rýchlosti 1 až 100 s^{-1}).

Všetky systémy sa porovnávajú s kontrolnou vzorkou zodpovedajúcou nesusušeným celulóзовým nanofibrilám s obsahom tuhých látok 3,1 %, zriedenou vodou na obsah 0,3 % pomocou deflukolačného lopatkového miešadla pri 1 000 ot/min počas 5 minút.

Zmes 1: 85 % nanofibríl a 15 % karboxymetylcelulózy; redisperzia deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min počas 30 minút.

Zmes 2: 70 % nanofibríl a 10 % karboxymetylcelulózy a 20 % sacharózy (vedľajšia prísada); redisperzia deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min počas 30 minút.

Tabuľka III ukazuje účinok koncentrácie karboxymetylcelulózy a vedľajšej prísady na reologický profil celulóзовých nanofibríl po redisperzii.

Tabuľka III

Šmyková rýchlosť (s^{-1})	Viskozita (Pa.s)		
	Kontrola	Zmes 1	Zmes 2
1.27×10^{-1}	2.0	4.3×10^{-1}	2.7
2.01×10^{-1}	1.2	3.4×10^{-1}	1.5
5.05×10^{-1}	2.8×10^{-1}	2.4×10^{-1}	5.3×10^{-1}
1.27	9.7×10^{-2}	1.1×10^{-1}	2.5×10^{-1}
2.01	6.2×10^{-2}	7.4×10^{-2}	1.8×10^{-1}
5.05	3.5×10^{-2}	4.0×10^{-2}	7.8×10^{-2}
12.7	2.7×10^{-2}	2.6×10^{-2}	4.6×10^{-2}
20.1	1.9×10^{-2}	2.1×10^{-2}	3.8×10^{-2}
50.5	1.6×10^{-2}	1.4×10^{-2}	2.6×10^{-2}
80.0	1.3×10^{-2}	1.1×10^{-2}	2.1×10^{-2}

Je potrebné zdôrazniť, že suspenzie získané podľa vynálezu sú počas dlhej doby stále.

Zistilo sa, že prídavok samotnej karboxymetylcelulózy s vysokým stupňom substitúcie dovoľuje redispergovať sušené nanofibrily a tvorí takú disperziu nanofibríl, ktorá pri obsahu 15 % prísady si zachová najmenej 114 % viskozity nesusenej suspenzie nanofibríl pri šmykovej rýchlosti 1 s^{-1} a najmenej 22 % viskozity nesusenej suspenzie pre šmykovú rýchlosť v oblasti $0,1 \text{ s}^{-1}$.

V prítomnosti vedľajšej prísady sú tieto hodnoty 260 % pôvodnej viskozity pre šmykovú rýchlosť vyššiu ako 1 s^{-1} a 135 % pre šmykovú rýchlosť v oblasti $0,1 \text{ s}^{-1}$. Tieto výsledky ukazujú, že čiastočná náhrada karboxymetylcelulózy sacharózou umožňuje zvýšiť vlastnosť nanofibríl znižovať viskozitu so šmykovým napätím ("shear-thinning").

Príklad 6

1) Príprava systémov na báze celulóзовých nanofibríl, a xantátovej gumy:

Xantátová guma (Rhodopol 23[®]) sa rozpustí v destilovanej vode. Tento roztok sa pridá k zásobnej disperzii nanofibríl (obsahujúcej 2,9 % celulóзовých nanofibríl; dodávaná firmou Générale Sucrière; predtým homogenizovaná v prístroji Ultra-Turrax pri 14 000 ot/min (1 minúta na 100 g disperzie)) a zmes sa 30 minút mieša deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min.

Množstvo pridanej xantátovej gumy je 30 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť celulóзовých nanofibríl a xantátovej gumy.

Zmes sa potom naleje do téglikov, a potom sa suší vo vetranej sušiarni pri 40°C až do obsahu tuhých látok 97 %. Obsah vody sa sleduje metódou podľa Karla Fischera.

Vysušená zmes sa potom mieša v kávovom mlynčeku a preoseje

sa cez 500 μm sito.

2) Redisperzia systémov na báze celulózových nanofibríl, xantátovej gummy a charakterizácia:

Získaný prášok sa redisperguje v destilovanej vode na suspenziu obsahujúcu 0,3 % hmotnostných celulózových nanofibríl. Miešanie sa uskutočňuje deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min počas 30 minút.

Po 24 hodinách sa merajú reologické vlastnosti použitím reometra RFS 8400 v Couettovej geometrii (scanovanie sa uskutoční pri šmykovej rýchlosti 1 až 100 s^{-1}).

Všetky systémy sa porovnajú so suspenziou nesusušených celulózových nanofibríl, zriedenou vodou na obsah 0,3 % pomocou prístroja Ultra-Turrax pri 14 000 ot/min počas 1 minúty (optimálny stav na redisperziu nanofibríl).

Tabuľka IV ukazuje účinok koncentrácie xantátovej gummy na reologický profil celulózových nanofibríl po redisperzii.

Tabuľka IV

Šmyková rýchlosť (s^{-1})	Viskozita (Pa.s)	
	Kontrola	Zmes 1
1.27	4.1×10^{-1}	10.0×10^{-1}
2.01	2.6×10^{-1}	6.0×10^{-1}
5.05	1.3×10^{-1}	3.0×10^{-1}
12.7	1.0×10^{-1}	1.5×10^{-1}
20.1	6.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}
50.5	2.8×10^{-2}	5.0×10^{-2}
80.0	2.5×10^{-2}	3.8×10^{-2}

Kontrolná vzorka: Nesusušené celulózové nanofibrily bez prísad, získané zo zásobnej disperzie a zriedené v prístroji Ultra-

Turrax pri 14 000 ot/min počas 1 minúty.

Zmes 1: 70 % nanofibríl a 30 % xantátovej gumy; redisperzia deflukolačným lopatkovým miešadlom pri 1 000 ot/min počas 30 minút.

Je potrebné zdôrazniť, že suspenzie získané podľa vynálezu sú počas dlhej doby stále.

Zistilo sa, že prídavok xantátovej gumy dovoľuje redispergovať sušené nanofibrily a tvorí takú disperziu nanofibríl, ktorá pri obsahu 30 % prísady si zachová najmenej 240 % viskozity nesusenej suspenzie nanofibríl pri šmykovej rýchlosti 1 s^{-1} .

Reologický profil, charakterizovaný poklesom viskozity so šmykovým napätím, zostáva navyše zachovaný.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Kompozícia, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje celulóзовé nanofibrily získané z buniek majúcich najmenej 80 % primárnych stien, najmenej jednu prísadu vybranú z karboxycelulózy so stupňom substitúcie vyšším ako 0,95, z prírodného polysacharidu, alebo z polyolu a prípadne aspoň jednu vedľajšiu prísadu, pričom obsah prísady a vedľajšej prísady je menší alebo rovný 30 % hmotnostným vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl a prísady a prípadnej vedľajšej prísady.
2. Kompozícia podľa predchádzajúceho nároku, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že stupeň kryštalinity nanofibríl je menší alebo rovný 50 %, výhodne je 15 % až 50 %.
3. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 alebo 2, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že prísada je karboxymetylcelulóza so stupňom substitúcie vyšším ako 0,95.
4. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že prísada sa vyberá z aniónových polysacharidov ako sú xantátová guma, sukcinoglykány, karagénany a algináty.
5. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že prísada sa vyberá z neiónových polysacharidov ako sú galaktomanány, škrob a jeho neiónové deriváty a neiónové deriváty celulózy.
6. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že prísada sa vyberá z polyolov, ako je polyvinylalkohol.
7. Kompozícia podľa predchádzajúceho nároku, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že celulóзовé nanofibrily sú nasýtené kyselinami a kyslými polysacharidmi samotnými alebo v zmesi.

8. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsahuje aspoň jednu vedľajšiu prísadu vybranú z nasledujúcich zlúčenín:

- karboxycelulóza so stupňom substitúcie nižším alebo rovným 0,95, výhodne karboxymetylcelulóza,
- sacharidové monoméry alebo oligoméry,
- zlúčeniny vzorca $(R^1R^2N)COA$, kde substituenty R^1 a R^2 , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, sú atóm vodíka alebo alkylová skupina s jedným až desiatimi atómami uhlíka, výhodne s jedným až piatimi atómami uhlíka, A je atóm vodíka, alkylová skupina s jedným až desiatimi atómami uhlíka, výhodne s jedným až piatimi atómami uhlíka alebo alternatívne skupina $R'^1R'^2N$, kde substituenty R'^1 a R'^2 , ktoré môžu byť rovnaké alebo rôzne, sú atóm vodíka alebo alkylová skupina s jedným až desiatimi atómami uhlíka, výhodne s jedným až piatimi atómami uhlíka,
- kationové alebo amfotérne povrchovo aktívne látky,

pričom tieto vedľajšie prísady sa môžu použiť samotné, alebo v zmesi.

9. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsah vedľajšej prísady je nižší ako 30 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl a prísady a vedľajšej prísady.

10. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že vedľajšia prísada sa zvolí zo sacharidových monomérov alebo oligomérov, karboxycelulózy s nízkym stupňom substitúcie, ktorý je nižší alebo rovný 0,95, alebo zlúčenín vzorca $(R^1R^2N)COA$, pričom obsah vedľajšej prísady je nižší ako 30 %, výhodne 1 až 25 % hmotnostných, vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl a prísady a vedľajšej prísady.

11. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že vedľajšia prísada sa zvolí z kationových a amfotérnych povrchovo aktívnych látok a jej

obsah je 1 až 10 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl, prísady a vedľajšej prísady.

12. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsah prísady a vedľajšej prísady je menší alebo rovný 30 % hmotnostných vzťahnuté na hmotnosť nanofibríl a prísady a vedľajšej prísady, pričom je výhodné, ak tento obsah je nižší alebo rovný 25 % vzhľadom na rovnaký štandard a ešte výhodnejšie, ak je medzi 5 a 25 % vzhľadom na rovnaký štandard.

13. Kompozícia podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že obsah tuhých látok je najmenej 40 % hmotnostných.

14. Spôsob prípravy kompozície podľa ktoréhokoľvek z predchádzajúcich nárokov, v ktorom sa celulóзовé nanofibrily pripravujú z celulóзовej drviny uskutočnením aspoň jednej extrakcie, prípadne aspoň jedným stupňom bielenia takto spracovanej drviny, následným oddelením výslednej drviny, uskutočnením homogenizačného kroku v aspoň jednom cykle, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa uskutočnia nasledujúce kroky:

- aspoň nejaké množstvo prísady a prípadnej vedľajšej prísady (vedľajších prísad) sa pridá k suspenzii nanofibríl, ktorá bola prípadne podrobená aspoň jednému homogenizačnému cyklu,
- takto vzniknutá suspenzia sa v ďalšom kroku vysuší.

15. Spôsob prípravy podľa predchádzajúceho nároku, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že aspoň nejaké množstvo prísady a prípadne vedľajšej prísady (vedľajších prísad) sa pridá k suspenzii po homogenizačnom kroku.

16. Spôsob prípravy podľa predchádzajúceho nároku, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že aspoň nejaké množstvo prísady a prípadne vedľajšej prísady (vedľajších prísad) sa pridá k suspenzii získanej po homogenizačnom kroku, potom ako táto sus-

penzia bola podrobená aspoň jednému koncentračnému kroku.

17. Spôsob prípravy podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že aspoň nejaké množstvo prísady a prípadne vedľajšej prísady (vedľajších prísad) sa pridá k suspenzii získanej po homogenizačnom kroku, predtým ako sa táto suspenzia podrobí koncentračnému kroku.

18. Spôsob prípravy podľa nároku 16 a 17, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa uskutoční koncentračný krok tak, aby sa získala suspenzia s obsahom tuhých látok nie vyšším než približne 35 % hmotnostných.

19. Spôsob prípravy podľa nároku 15, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že aspoň nejaké množstvo prísady a prípadne vedľajšej prísady (vedľajších prísad) sa pridá k suspenzii pred alebo počas homogenizačného kroku.

20. Spôsob prípravy podľa ktoréhokolvek z nárokov 14 až 19, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sa suspenzia celulóзовých nanofibríl pred sušením upraví.

21. Spôsob prípravy podľa ktoréhokolvek z nárokov 14 až 20, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že sušiaci krok sa uskutoční tak, aby materiál neobsahoval menej ako 5 % hmotnostných vody vzťahnuté na hmotnosť celulóзовých nanofibríl.

22. Spôsob prípravy podľa predchádzajúceho nároku, v y z n a č u j ú c i s a t ý m, že po sušení sa uskutoční miešací krok.

23. Suspenzia obsahujúca celulóзовé nanofibrily, v y z n a č u j ú c a s a t ý m, že sa získava dispergovaním kompozície podľa ktoréhokolvek z nárokov 1 až 13, alebo podľa ktoréhokolvek z nárokov 14 až 22.

24. Suspenzia podľa predchádzajúceho nároku, v y z n a č u -

j ú c a s a t ý m, že jej reologický profil je charakterizovaný poklesom viskozity so šmykovým napätím (t.zv. "shear-thinning").

25. Suspenzia podľa ktoréhokoľvek z nárokov 23 a 24, v y - z n a č u j ú c a s a t ý m, že pre šmykovú rýchlosť aspoň 1 s^{-1} zodpovedá úroveň jej viskozity aspoň 50 % úrovne viskozity suspenzie celulóзовých nanofibríl, ktorá nebola podrobená sušiacemu kroku a ktorá neobsahuje žiadnu prísadu alebo vedľajšie prísady.

26. Použitie karboxycelulózy a prípadne vedľajších prísad, s celulóзовými nanofibrilami, získanými z buniek obsahujúcich najmenej približne 80 % primárnych stien, na zachovanie reologického profilu, charakterizovaného poklesom viskozity so šmykovým napätím (t.zv. "shear-thinning") suspenzie obsahujúcej v podstate amorfné celulóзовé nanofibrily, ktoré boli podrobené sušiacemu kroku.

27. Použitie kompozícií podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 13, a taktiež suspenzií podľa ktoréhokoľvek z nárokov 23 až 25, ako prísad do formulácií určených pre oblasť kozmetiky, alebo detergentov.

28. Použitie kompozícií podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 13, a taktiež suspenzií podľa ktoréhokoľvek z nárokov 23 až 25, ako prísad do potravinárskych formulácií.

29. Použitie kompozícií podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 13, a taktiež suspenzií podľa ktoréhokoľvek z nárokov 23 až 25, ako prísad do formulácií určených na verejné práce a pre stavebníctvo.