

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 772123 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 772123

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C08L

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 06.07.1977

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 06.07.1977

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 10.01.1978

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

09.07.1976 GB 7628588

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •British Industrial Plastics Limited, 20 St. Mary's Parsonage Manchester, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Isherwood, Harold, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

2 •Shaw, John Thomas, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Parannuksia tärkkelyksessä tai tähän liittyviä parannuksia

Förbättringar i eller i anslutning till stärkelse

British Industrial Plastics Limited, 20 St. Mary's Parsonage
Manchester M3 2NL, Englanti

23

Parannuksia tärkkelyksessä tai tähän liittyviä parannuksia -
Förbättringar i eller i anslutning till stärkelse

Tämä keksintö liittyy tärkkelykseen ja erityisesti lämpökemiallisesti jalostettuun tärkkelykseen.

Paperin valmistuksessa käytetään tärkkelystä erilaisiin tarkoituksiin, mm. liimaukseen, pintalaadun parantamiseen ja myöhemmän päällysteen laadun parantamiseen. Sitä lisätään myös itse paperiin sisäisen sidonnan parantamiseksi ja jäykistävänä aineena esim. valmistettaessa aaltopaperituotteita. Tärkkelystä käytetään myös liimoissa paperin jälkikäsitteilyä varten.

Raaka tärkkelys voidaan paisuttaa ja tehdä kolloidisen vesiliuoksen muodossa, mutta kaupallisessa jalostuksessa käytettäessä liuoksen viskositeetti pienellä jähmäpitoisuudella on liian suuri käytettäviä, hyväksyttäviä väkevyyksiä varten ja liuoksella on huono vakavuus.

Tärkkelyksen jalostamiseksi tai muuntamiseksi käytetään useita menetelmiä sen liuoksen viskositeetin pienentämiseksi ja jotta suurempia väkevyyksiä voisi käyttää ja sen vakavuuden parantamiseksi.

Näihin menetelmiin sisältyy tärkkelyksen esikäsitteilyjä, kuten

hapetus, entsyymijalostus, esteröiminen ja eetterin muodostus. Näillä menetelmillä voidaan saavuttaa tärkkelyksen hyviä ominaisuuksia, mutta kustannukset ovat huomattavia, joten näin esikäsitelty tärkkelys maksaa huomattavasti enemmän kuin raaka tärkkelys.

Siksi on kehitetty kaksi menetelmää tärkkelyksen jalostamiseksi halvemmalla tavalla. Lämpömekaaniseen jalostukseen sisältyy tärkkelyslietteen käsittely korkeassa lämpötilassa ja mekaaninen leikkaus esim. ruiskuttamalla sisään tuorehöyryä suurella paineella. Tällä menetelmällä voidaan valmistaa tärkkelysliuos, jolla on hyväksyttävä viskositeetti ja 8 %:n jähmöpitoisuus, mutta sen vakavuus ei ole hyvä.

Tärkkelyksen lämpökemialliseen jalostukseen sisältyy esim. hapetusaineen lisäys tärkkelyslietteeseen, jota käsitellään samalla tavalla kuin lämpömekaanisessa jalostuksessa. Tällä menetelmällä voidaan saada hyväksyttävä viskositeetti tärkkelyksen väkevyyssasteen ollessa suurempi, mutta vakavuus ei ole hyvä.

Tärkkelysliuoksen vakavuudella tarkoitetaan sen kykyä säilyttää alhainen viskositeetti tarastoinnin aikana. Sekä jalostetut että raakat tärkkelykset muodostavat liuoksia, joilla on taipumus saada peruuttamattomasti suurempi viskositeetti jäähtyessään esim. 50°C lämpötilaan, niin että liuoksen myöhemmällä lämmityksellä ei voida palauttaa sen alkuperäistä viskositeettia. Teollisuudessa tätä ilmiötä nimitetään tavallisesti tärkkelyksen "taantumukseksi". Kaupallista käyttöä varten on suotavaa, että tärkkelyksen vakavuus varastoinnissa on vähintään 2 päivää. Liuoksen suuremmat väkevyydet vähentävät varastointivakavuutta.

Po. keksinnössä on kehitetty menetelmä tärkkelysliuoksen valmistamiseksi, joka sisältää vaiheina oleellisesti raakan tärkkelyslietteen muodostamisen vedessä, aminoformaldehydihartsin lisäyksen lietteeseen ja hapetusaineen lisäyksen sekä mekaanisen leikkauksen kohdistamisen lietteeseen 110 - 180°C lämpötilassa.

Olemme huomanneet, että lisättäessä hartsia täysin raakaan tärkkelykseen tällä tavalla ennen lämpökemiallista jalostusta on seurauksena tärkkelysliuos, joka säilyttää alhaisen viskositeetin jähmöpitoisuuden ollessa verraten suuri ja jolla on parempi vakavuus.

On huomattava, että lämpökemiallinen jalostus voidaan suorittaa silloinkin, kun tärkkelys ei ole täysin raaka, so. kun se on jo läpikäynyt osittaisen jalostuksen. Tällaisten tärkkelysten kanssa voidaan keksinnön menetelmää edelleen käyttää, vaikka tällöin ei ehkä saavuteta aivan samoja etuja kuin täysin raakan tärkkelyksen kanssa.

Keksinnössä on myös kehitetty tärkkelysliuos, joka sisältää tärk-

kelyksen ja aminiormaldehydihartsin kuvatulla menetelmällä valmistettuna.

Aminiormaldehydihartsin on mieluiten tunnettu karbamidiformaldehydihartsin, jolla on alhainen kondensaatioaste, so. hartsin, joka liukenee hyvin vedessä ja jossa lisäksi mieluiten on vain vähän vapaata formaldehydiä, esim. enintään 1,5 % hartsin painosta. Karbamidin ja formaldehydin suhde on mieluiten alueella 1:1,1 - 1:2,5.

Hapetusaine on mieluiten vetyperoksidiä, joskin muitakin hapetusaineita voidaan käyttää, esim. natrium- tai kaliumpersulfaattia. Tällaisten hapetusaineiden kanssa käytetään yleensä katalyyttiä, joka edistää hapetusaineen ja tärkkelyksen keskinäistä reaktiota, ja eräs erityisen sopiva katalyytti on kuparisulfaatti ($\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Käytettävä katalyyttimäärä on pieni, esim. 50-250 miljoonasosaa (kuivan tärkkelyksen kanssa) ja tavallisesti se lisätään suoraan tärkkelyslietteeseen.

Lietteeseen kohdistetaan mieluiten mekaaninen leikkaus kohotetussa lämpötilassa ruiskuttamalla tuoretta höyryä lietteeseen tarpeeksi suurella paineella reaktiolämpötilan saavuttamiseksi tärkkelyksen lämpökemiallisessa konvertterissa, joka voi olla mitä tahansa tunnettua tyyppiä. Paine konvertterin yläpäässä voi esim. olla 2-6 kgf/cm^2 .

Haluttaessa voidaan tärkkelysliuokseen lisätä myös leikkaus- ja lämpökäsittelyn jälkeen liuoksen pH-arvon säätämiseksi ja tarvittaessa voidaan käyttää muitakin lisäaineita.

Tärkkelyslietteeseen lisättävän hartsin määrä voi olla enintään 30 paino-% lietteessä olevan kuivan tärkkelyksen koko painosta. Yleensä todellinen käytettävä määrä on alle 30 %, esim. alueella 2-15 %, ja se riippuu myös konvertterin tehokkuudesta.

Käytettävä hapetusaineen määrä voi olla sama kuin tärkkelyksen tavanomaisessa lämpökemiallisessa jalostuksessa. Yleensä se on likimain alueella 1-3 paino-% laskettuna tärkkelyksen jähmeän aineen painon perusteella, mutta todellinen määrä vaihtelee riippuen käytetystä konvertterista. Mikäli hapetusaine ja hartsin yksinkertaisesti lisätään tärkkelyslietteeseen, niin saatu liete todennäköisesti reagoi ennen kuin se on kokonaisuudessaan viety konvertteriin jolloin sitä ei voida jalostaa. Siksi pidetään parempana, että ainakin joko hapetusaine tai hartsin lisätään lietteeseen vasta tämän kulkiessa konvertteriin, so. juuri ennen sen lämpö- ja leikkauskäsittelyä. Mieluiten käsitellään tällä tavalla sekä hartsia että hapetusainetta, jotka lisätään erikseen lietteen kulkiessa konvertteriin.

Po. keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettuja tärkkelysliuoksia voidaan käyttää paperin ominaisuuksien parantamiseksi tavalliseen tapaan. Liuoksia voidaan sitenkäyttää käsiteltäessä paperia valmistuksen aikana esim. käyttämällä niitä tavallisen paperintekokoneen pintaliimauskoneessa.

Keksintöä kuvataan nyt lähemmin esimerkin avulla.

Raakatärkkelyslietteeseen, jonka kuivatärkkelyspitoisuus oli 24 % ja joka lisäksi sisälsi 100 miljoonasosaa $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kuivalla tärkkelyksellä, lisättiin 10 paino-%:n verran laskettuna kuivan tärkkelyksen kokonaispainosta karbamidiformaldehydihartsia, jossa karbamidin ja yhdistetyn formaldehydin välinen moolisuhde oli 1:1,6.

Liete vietiin lämpökemiallisen konvertterin läpi 2600 l/h syöttömäärällä yhdessä laimennusvedenkanssa (745 l/h) ja vetyperoksidi-liuoksen kanssa, jonka väkevyys oli 3,5 % (paino/tilavuus) (80 l/h).

Tuoretta höyryä ruiskutettiin lietteeseen konvertterissa, jolloin paine konvertterissa oli 4-5 kgf/cm^2 ja tärkkelyksen viipymisaika konvertterissa eli aika, jona tärkkelys oli alttiina jalostusolosuhteille kulkiessaan konvertterin läpi, oli noin 50 sekuntia.

Vettä lisättiin liuokseen, joka kulki konvertterista nopeudella 1640 l/h, ja lisäksi natriumhydroksidin vesiliuos väkevyydellä 3,5 % (paino/tilavuus) (45 l/h).

Valmiin tärkkelysliuoksen jäähmepitoisuus oli 15 %, josta 13,8 % tärkkelystä ja 1,2 % hartsia. Liuoksen viskositeetti lämpötilassa 78°C oli 26 sp. Lämpötilassa 78°C samalla tavalla valmistetun tärkkelysliuoksen, josta hartsi oli jätetty pois, viskositeetti oli 20 sp.

Todettiin, että hartsipitoisen tärkkelysliuoksen vakavuus oli varsin hyvä ja että peruuttamatonta hyytelöitymistä, joka on tavallinen tärkkelysliuoksessa, joka ei sisällä hartsia, ei tapahtunut, kun hartsipitoinen tärkkelysliuos jäädytettiin alle 50°C lämpötilaan. Hartsipitoisen liuoksen viskositeetti pysyi hyväksyttävänä 2-3 päivän aikana, kun sitä vastoin tärkkelysliuos, jossa ei ole hartsia, muuttuu epäkelpoiseksi 12 tunnin sisällä, kun sen annetaan jäähtyä alle 50°C lämpötilaan.

Tämän esimerkin pohjalla myöhemmin suuremmassa mittakaavassa suoritetuissa kokeissa olemme todenneet, että raakatärkkelyslietteet, jotka sisältävät kuparisulfaattia ja karbamidiformaldehydihartsia, muuttuvat vähemmän helposti jalostettaviksi, kun niitä on varastoitu esim. 12 tunnin ajan. Näin ollen on parempi annostella sekä vetyperoksidi että hartsi yksitellen lietteeseen, kun tämä syötetään konvertteriin.

On huomattava, että aikaisemmin on ehdotettu aminoformaldehydi-hartsien lisäämistä lämpökemiallisesti jalostettuun tärkkelykseen, mutta vasta lämpökemiallisen jalostuksen jälkeen kun huomattiin tärkkelysliuoksen vakavuuden huononevan. Koska hartsi on monella tavalla vaikuttava yhdiste, on odotettavissa, kun hartsi lisätään ennen tärkkelyksen lämpökemiallista jalostusta, olisi tuloksena yhteisestä reaktiosta tärkkelyksen kanssa suurempi viskositeetti, valmiissa tuotteessa. Olemme nyt käytännössä havainneet, että vain vähäisiä viskositeettieroja esiintyy suhteessa lämpökemiallisesti jalostettuun tärkkelysliuokseen, joka ei sisällä hartsia, samalla kun saavutetaan huomattavasti parempi vastustuskyky varastoinnin aikana tapahtuvaa viskositeetin muuttumista vastaan.

Patenttivaatimukset:

1. Tärkkelysliuoksen valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että siihen sisältyvät vaiheina lietteen muodostaminen oleellisen raaka-ainasta tärkkelyksestä vedessä, aminoformaldehydihartsin ja hapetusaineen lisääminen lietteeseen ja mekaanisen leikkauksen kohdistaminen lietteeseen lämpötilassa, joka on alueella 110 - 180°C.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aminoformaldehydihartsi on karbamidiformaldehydihartsi.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaine on vetyperoksidi ja katalyytti.
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaine on natrium- tai kaliumpersulfaatti ja katalyytti.
5. Patenttivaatimuksen 3 tai 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti on kuparisulfaatti.
6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lietteeseen kohdistetaan mekaaninen leikkaus kohotetussa lämpötilassa ruiskuttamalla tuoretta höyryä lietteeseen tarpeeksi suurella paineella tärkkelyksen jalostuksen aikaansaamiseksi lämpökemiallisessa tärkkelyksen konvertterissa.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että höyryn paine on 2-6 Kgf/cm².
8. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäs lisätään tärkkelysliuokseen tämän leikkaus- ja lämpökäsittelyn jälkeen liuoksen pH-arvon säätämiseksi.
9. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelyslietteeseen lisätyn hartsin määrä on enintään 30 paino-% laskettuna lietteen kuivan tärkkelyksen kokonaispainosta.
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsin määrä on alueella 2-15 paino-% laskettuna lietteen kuivan tärkkelyksen kokonaispainosta.
11. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaineen määrä on alueella 1-3 paino-% lietteen kuivan tärkkelyksen kokonaispainosta.

12. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aminoformaldehydihartsi on karbamidi-formaldehydihartsi, jossa karbamidin ja formaldehydin keskinäinen moolisuhte on alueella 1:1 - 1:2,5.

13. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapetusaine syötetään erikseen tärkkelyslietteeseen juuri ennen kuin lietteeseen kohdistetaan kohotettu lämpötila ja leikkaus.

14. Jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsi syötetään erikseen tärkkelyslietteeseen juuri ennen kuin lietteeseen kohdistetaan kohotettu lämpötila ja leikkaus.

15. Tärkkelysliuoksen valmistusmenetelmä, t u n n e t t u siitä, että se on ol~~e~~llisesti sellainen kuin on kuvattu edeltävässä esimerkissä.

16. Tärkkelysliuos, t u n n e t t u siitä, että se on valmistettu jonkin edeltävän patenttivaatimuksen mukaisella menetelmällä.

17. Paperi, t u n n e t t u siitä, että sitä on käsitelty patenttivaatimuksen 16 mukaisella tärkkelysliuoksella.

Patentkrav:

1. Metod för framställande av stärkelselösning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar som skeden bildandet av en suspension av väsentligen rå stärkelse i vatten, tillsättandet av ett aminoformaldehydharts och ett oxideringsämne i suspensionen samt utsättandet av suspensionen för mekanisk skärning vid en temperatur inom området 110°C till 180°C .

2. Metod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att aminoformaldehydhartset är ett ureaformaldehydharts.

3. Metod enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att oxideringsämnet är väteperoxid och en katalysator.

4. Metod enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att oxideringsämnet är natrium- eller kaliumpersulfat och en katalysator.

5. Metod enligt patentkravet 3 eller 4, k ä n n e t e c k n a d därav, att katalysatorn är kopparsulfat.

6. Metod enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a d därav, att suspensionen utsätts för mekanisk skärning vid en förhöjd temperatur medelst injicerande av färsk ånga i suspensionen vid tillräckligt stort tryck för erhållande av stärkelseförädling i en termokemisk stärkelsekonverter.

7. Metod enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att ångtrycket är $2-6 \text{ Kg/cm}^2$.

8. Metod enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att alkali tillsätts i stärkelselösningen efter behandlingen med skärning och värme för reglerande av lösningens pH-värde.

9. Metod enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden av harts som tillsätts i stärkelsesuspensionen är högst 30 vikt-% av den torra stärkelsens totalvikt i suspensionen.

10. Metod enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d därav, att mängden av harts ligger inom området 2-15 vikt-% av den torra stärkelsens totalvikt i suspensionen.

11. Metod enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e - t e c k n a d därav, att mängden av oxideringsämne ligger inom området 1-3 vikt-% av den torra stärkelsens totalvikt i suspensionen.

12. Metod enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e - t e c k n a d därav, att aminoformaldehydhartset är ett urea-formaldehydharts, vari molförhållandet mellan urea och formaldehyd ligger inom området 1:1,1 till 1:2,5.

13. Metod enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e - t e c k n a d därav, att oxideringsämnet tillsätts separat i stärkelsesuspensionen omedelbart innan suspensionen skall utsättas för värme och skärning.

14. Metod enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e - t e c k n a d därav, att hartset tillsätts separat i suspensionen av stärkelse omedelbart innan denna skall utsättas för värme och skärning.

15. Metod för framställande av en stärkelselösning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den är väsentligen sådan som häri beskrivits i det föregående exemplet.

16. Stärkelselösning, k ä n n e t e c k n a d därav, att den framställts enligt metoden enligt något av föregående patentkrav.

17. Papper, k ä n n e t e c k n a t därav, att det behandlats med en stärkelselösning enligt patentkravet 16.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland

H 2 340 509 (C09J3/06)

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA

P 3 629 166 (C08b 25/02)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

18.8.82 Erkki Koivinen

Allekirjoitus