



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 160 806** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) МПК⁷ **D 21 H 17/29, 17/13, 17/55, 17/68, 21/10**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 97106074/12, 01.07.1996

(24) Дата начала действия патента: 01.07.1996

(30) Приоритет: 17.07.1995 SE 9502630-8

(46) Дата публикации: 20.12.2000

(56) Ссылки: WO 86/00100 A1, 03.01.1986. WO 92/11376 A1, 09.07.1992. EP 0353212 A1, 30.01.1990. US 4385961 A, 31.05.1983. US 4643801 A, 17.02.1987. GB 1104987 A, 06.03.1968. SU 1228793 A3, 30.04.1986. SU 1828474 A3, 15.07.1993. SU 1607691 A3, 15.11.1990. SU 787535 A, 15.12.1980.

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: 17.04.1997

(86) Заявка PCT:
SE 96/00874 (01.07.1996)

(87) Публикация PCT:
WO 97/04168 (06.02.1997)

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Большая Спасская 25,
стр.3, ООО "Городисский и Партнеры", Томской
Е.В.

(71) Заявитель:
СВЕРИГЕС СТЕРКЕЛЬСЕПРОДУСЕНТЕР,
ФЕРЕНИНГ УПА (SE)

(72) Изобретатель: Олле ВИКСТРЕМ (SE)

(73) Патентообладатель:
СВЕРИГЕС СТЕРКЕЛЬСЕПРОДУСЕНТЕР,
ФЕРЕНИНГ УПА (SE)

(54) УЛУЧШАЮЩИЙ УДЕРЖИВАНИЕ АГЕНТ

(57)
Изобретение относится к катионоактивному крахмалу амилопектинового типа, добавляемому к исходному материалу в бумажном производстве для удерживания агента. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа получен из картофеля, модифицированного генной инженерией для подавления образования крахмала амилозного типа. Он растворен с минимальным срезывающим усилием при

температуре 60 - 130°C и предпочтительно добавлен к исходному материалу вместе с анионоактивным компонентом. Крахмал амилопектинового типа содержит более 95% амилопектина, предпочтительно более 98% амилопектина. Техническим результатом является высокая удерживаемость компонентов в исходной смеси в бумажном производстве при удовлетворительном обезвоживании и достижении высокой механической прочности. 7 з.п. ф-лы.

RU
2
1
6
0
8
0
6
C
2

RU
2
1
6
0
8
0
6
C
2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 160 806** ⁽¹³⁾ **C2**

(51) Int. Cl.⁷ **D 21 H 17/29, 17/13, 17/55,
17/68, 21/10**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 97106074/12, 01.07.1996

(24) Effective date for property rights: 01.07.1996

(30) Priority: 17.07.1995 SE 9502630-8

(46) Date of publication: 20.12.2000

(85) Commencement of national phase: 17.04.1997

(86) PCT application:
SE 96/00874 (01.07.1996)

(87) PCT publication:
WO 97/04168 (06.02.1997)

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja 25,
str.3, OOO "Gorodisskij i Partnery", Tomskoj E.V.

(71) Applicant:
SVERIGES STERKEL'SEPRODUSENTER,
FERENING UPA (SE)

(72) Inventor: Olle VIKSTREM (SE)

(73) Proprietor:
SVERIGES STERKEL'SEPRODUSENTER,
FERENING UPA (SE)

(54) **RETENTION IMPROVING AGENT**

(57) Abstract:

FIELD: paper making. SUBSTANCE: invention concerns cation-active starch of amylopectin type added to initial material in paper making for retention improving agent. Cation-active starch of amylopectin type is produced from potato modified by genetic engineering for suppression of formation of starch of amylose type. It is

dissolved with minimum shear-off force at temperature of 60-130 C and preferably added to initial material together with anion-active component. Starch of amylopectin type contains more than 95% of amylopectin, preferably, 98%. EFFECT: higher retention of components in initial mixture in paper making with satisfactory dewatering and high mechanical strength. 8 cl

RU 2 1 6 0 8 0 6 C 2

RU 2 1 6 0 8 0 6 C 2

Изобретение относится к использованию катионоактивного крахмала амилопектинового типа, полученного из картофеля, в качестве улучшающего удерживание агента в бумажном производстве. Более точно, изобретение относится к использованию катионоактивного крахмала амилопектинового типа, полученного из картофеля, модифицированного посредством генной инженерии для подавления образования крахмала амилозного типа или его производных, для того чтобы увеличить удерживаемость в бумажном производстве. Кроме того, это изобретение касается комплекса между катионным крахмалом амилопектинового типа и анионным компонентом.

В бумажной промышленности все большая часть волокон постоянно заменяется более дешевыми компонентами, такими как минеральные наполнители, например мел или глина. Последствием более высокого содержания таких наполнителей является то, что возникает необходимость в использовании системы удерживания. По определению, выражение "удерживаемость, или удерживание" обозначает долю компонента, присутствующего в исходной смеси, которая остается в этой смеси на какой-либо стадии процесса или в конечном продукте.

В общепринятом использовании катионоактивного крахмала в бумажной промышленности крахмал должен быть растворен либо посредством периодической варки в течение приблизительно 20 минут при 95°C при сравнительно интенсивном перемешивании, либо посредством непрерывной варки в так называемом струйном варочном котле (дайджестере) при 110-130°C. Эти способы варки являются необходимыми в случае необходимости растворения крахмала. Однако недостатком этих способов варки является то, что они уменьшают молекулярную массу крахмала, что, в свою очередь, ухудшает эффекты удерживаемости при производстве бумаги. При использовании более низких температур получают вместо раствора промежуточный продукт между дисперсией и раствором, и в этом случае раствор содержит остатки гранул набухшего крахмала и/или их фрагментов. Растворы крахмала такого характера приводят к значительно ухудшенному обезвоживанию и более медленному нарастанию показателей механической прочности для каждого количества подаваемого крахмала. Поэтому в бумажной промышленности существует большая потребность в устранении этих проблем.

Известен улучшающий удерживание агент, добавляемый к исходному материалу в бумажном производстве, представляющий собой катионоактивный крахмал с анионоактивным компонентом (WO 3-ка 86/00100, кл. D 21 H 3/28, оп. 03.01.1986 г.). Однако, данному техническому решению также присущи вышеуказанные недостатки.

Целью данного изобретения является устранение вышеуказанных проблем путем использования агента, способствующего высокой удерживаемости, удовлетворительному обезвоживанию и достижению высокой механической прочности. Эта цель достигается посредством

использования улучшающего удерживаемость агента указанного во введении типа, причем этот агент обнаруживает свойства, описанные в прилагаемой формуле изобретения.

5 Таким образом, согласно данному изобретению в качестве улучшающего удерживаемость агента в бумажном производстве используют крахмал амилопектинового типа, или его производные.

10 Выражение "крахмал амилопектинового типа", применяемое во всем тексте данной заявки, относится к крахмалу, полученному из картофеля, который был модифицирован генной инженерией для подавления образования крахмала амилозного типа.

15 Выражение "его производные" относится к полученным химическим, физическим и/или ферментативным путем производным крахмала амилопектинового типа. Содержание амилопектина в крахмале амилопектинового типа превышает 95%, предпочтительно превышает 98%. Оставшийся процент в крахмале амилопектинового типа приходится на долю амилозы.

25 Подробное описание крахмала амилопектинового типа и его производных и способов их получения можно найти в Патентной заявке Швеции 9004096-5 (Amylogene HB).

30 Выражение "улучшающий удерживаемость агент", применяемое во всей этой заявке, относится к агенту, который, кроме обеспечения увеличенной удерживаемости, обеспечивает также улучшенное обезвоживание и улучшенное нарастание показателей механической прочности в бумажном производстве.

35 Перед использованием в соответствии с данным изобретением крахмал амилопектинового типа должен быть замещен катионными группами при помощи химической модификаций. Для этой цели используют соединения аммония, которые 40 предпочтительно являются четвертичными, но могли бы быть также первичными или третичными. Химический состав сырья, используемого при производстве бумаги, определяет степень замещения крахмала амилопектинового типа, требующуюся для 45 получения оптимальных результатов. Так, степень замещения лежит между 0,01 и 0,30 (между 0,09 и 2,5%, при расчете соответствующим образом в отношении азота), предпочтительно между 0,02 и 0,20 (между 0,18 и 1,6%, при расчете соответствующим образом в отношении азота).

50 Получение катионоактивного крахмала амилопектинового типа является важным, так как кривая растворимости крахмала амилопектинового типа сильно отличается от 55 кривой растворимости обычного крахмала картофеля. Растворение катионоактивного крахмала амилопектинового типа следует выполнять с минимальным срезывающим усилием, посредством периодической или 60 непрерывной варки, в пределах температур 60-130°C, предпочтительно в пределах температур 65-95°C. Этот способ растворения дает раствор крахмала амилопектинового типа, молекулярная масса которого сохраняется, и в то же время раствор не содержит набухших гранул или их

остатков. В результате получают хорошо сваренный раствор, проявляющий высокую удерживаемость и быстрое обезвоживание, несмотря на более низкую подачу энергии, чем энергия, необходимая для получения общепринятого катионоактивного крахмала.

В бумажном производстве такой катионоактивный крахмал амилопектинового типа добавляют к сырью при достаточном перемешивании для гарантии хорошего смешивания с сырьем перед формованием бумаги. В одном варианте осуществления настоящего изобретения катионоактивный крахмал амилопектинового типа комбинируют с анионоактивным компонентом, таким как коллоидная кремниевая кислота, анионогенный полиакриламид и/или бентит, и в этом случае эти компоненты добавляют по отдельности при достаточном перемешивании для гарантии того, что они могут взаимодействовать и действовать вместе с другими компонентами исходного сырья.

Количества этих добавок, необходимые для достижения желаемого эффекта, зависят от состава исходного сырья. Подходящими добавлениями катионоактивного крахмала амилопектинового типа являются 1-50 кг/т бумаги, предпочтительно 1-20 кг/т бумаги.

Как упоминалось выше, данное изобретение обеспечивает значительно улучшенные уровни удерживаемости в отношении добавленного наполнителя, а также в отношении мелких фракций волокнистого материала. Кроме того, становится возможным сохранение характеристик прочности отделанной бумаги, несмотря на большие количества добавлений наполнителя. Кроме того, периоды обезвоживания в мокрой части бумагоделательной машины могут быть короткими, вопреки тому факту, что крахмал амилопектинового типа растворяли для обеспечения максимальной удерживаемости, т.е. уровень его вязкости является максимальным. Дополнительным преимуществом, обеспечиваемым данным изобретением, является то, что оно применимо для всех типов и качественных характеристик бумажных и тких картных продуктов.

Ранее было известно использование катионоактивного крахмала амилопектинового типа в бумажном производстве, такого как крахмал вошеного кукурузного типа, но практические испытания, в которых исследовали важность способа получения в комбинации с кривой растворимости изучаемого амилопектина, показали удивительные положительные эффекты, заключающиеся в одновременном обеспечении высокого удерживания, удовлетворительного обезвоживания и положительного нарастания механических показателей прочности.

Представленные ниже примеры описывают детальное использование этого изобретения, а именно, с одной стороны, использование крахмала амилопектинового типа отдельно (примеры 1-3) и, с другой стороны, варианта, согласно которому этот крахмал используют вместе с анионоактивным компонентом (примеры 4-6).

Пример 1

Для оценки влияния катионоактивного

крахмала амилопектинового типа на удерживание лабораторные исследования проводили в так называемом приборе ДДА (Анализаторе динамического дренажа). Древесные массы сырья, состоящие до 50% из полностью отбеленной целлюлозы древесных твердых (лиственных) пород и до 50% из полностью отбеленной целлюлозы древесины мягких (хвойных) пород, растирали до 25°SR (градусов размола по прибору Шоппер-Риглера). К этому сырью добавляли 40% мел в качестве наполнителя. Величину pH этой исходной массы доводили до 8,2 и электропроводность измеряли до 600 мкСм. Перед испытанием в приборе ДДА эту исходную волокнистую массу разбавляли до концентрации 2 г/л. Для измерения удерживаемости проводили определение концентрации и содержания золы на партии сырья, а также на воде, стекающей через сетку. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа, имеющий степень замещения 0,05, сравнивали с обычным катионоактивным картофельным крахмалом, имеющим такую же степень замещения. Катионоактивный амилопектин и катионоактивный крахмал растворяли при ряде различных температурных уровней в диапазоне 60-130°С и добавляемые количества были 2,5, 5,0, 10,0 и 15,0 кг/т соответственно. Оптимальные варианты получения и добавок соответственно катионоактивного крахмала амилопектинового типа и катионоактивного картофельного крахмала дали улучшение общего удерживания приблизительно 10% и удерживания наполнителя приблизительно 40% при использовании катионоактивного крахмала амилопектинового типа.

Пример 2

Для оценки влияния катионоактивного крахмала амилопектинового типа на дренаж (обезвоживание) лабораторные исследования проводили в приборе ДДА (Анализаторе динамического дренажа). Целлюлозы, содержащиеся в исходном сырье, состоящие до 50% из полностью отбеленной целлюлозы древесины твердых пород и до 50% полностью отбеленной целлюлозы древесины мягких пород, размывали до 25°SR. К этому исходному сырью добавляли 40% мел в качестве наполнителя. Величину pH исходного материала доводили до 8,2 и электропроводность была 600 мкСм. Перед испытанием в приборе ДДА исходный материал разбавляли до концентрации 2 г/л. Время дренажа (обезвоживания) измеряли автоматически при помощи прибора и результаты регистрировали в компьютере. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа, имеющий степень замещения 0,05, сравнивали с обычным катионоактивным картофельным крахмалом, имеющим такую же степень замещения. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа и обычный катионоактивный картофельный крахмал растворяли при нескольких температурных уровнях в пределах 60-130°С и добавляемые количества были 2,5, 5,0, 10,0 и 15,0 кг/т соответственно. Испытания показали, что катионоактивный крахмал амилопектинового типа, который был растворен с обеспечением максимального удерживания, сохраняет условия быстрого обезвоживания в противоположность обычному

катионоактивному крахмалу, который ухудшает обезвоживание при тех же самых условиях.

Пример 3

Для оценки адсорбции катионоактивного крахмала амилопектинового типа исходным сырьем лабораторные исследования проводили в приборе ДДА. Целлюлозы, содержащиеся в исходном сырье, состоящие до 50% из полностью отбеленной целлюлозы древесины твердых пород и до 50% из полностью отбеленной целлюлозы мягких пород, размалывали до 25°SR. К этому исходному материалу добавляли 40% мел в качестве наполнителя. Величину рН этого исходного материала доводили до 8,2 и электропроводность была 600 мкСм. Перед испытанием в приборе ДДА исходный материал разбавляли до концентрации 2 г/л. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа, имеющий степень замещения 0,05, сравнивали с обычным катионоактивным картофельным крахмалом, имеющим такую же степень замещения. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа и обычный катионоактивный картофельный крахмал растворяли при нескольких температурных уровнях в пределах 60-130°С и добавленные количества были 2,5, 5,0, 10,0 и 15,0 кг/т соответственно. Количество амилопектина и крахмала, удерживаемого в отжатом осадке на фильтре, определяли по способу, согласно которому исследуемый полимер распадается до глюкозы под действием двух ферментов. Затем присутствие глюкозы определяли в системе ЖХВР. Эти исследования показывают значение высокой вязкости (молекулярной массы) для высокой степени адсорбции. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа обладает, как упоминалось выше, уникальными свойствами ввиду того, что он может быть приготовлен таким образом, что он создает высокое удерживание и обеспечивает удовлетворительное обезвоживание, но также сам обладает значительной адсорбируемостью.

Пример 4

Для оценки взаимодействия между катионоактивным крахмалом амилопектинового типа и анионоактивными компонентами и эффектами удерживания лабораторные исследования проводили в приборе ДДА. В качестве анионоактивного компонента использовали коллоидную кремниевую кислоту. Целлюлозы, содержащиеся в исходном сырье, состоящие до 50% из полностью отбеленной целлюлозы древесины твердых пород и до 50% из полностью отбеленной целлюлозы древесины мягких пород, размалывали до 25 °SR. К этому исходному материалу добавляли 40% мел в качестве наполнителя. Величину рН доводили до 8,2 и электропроводность была 600 мкСм. Перед испытанием в приборе ДДА исходный материал разбавляли до концентрации 2 г/л. Для измерения удерживания определяли концентрацию и содержание золы подаваемого исходного материала, а также воды, стекающей через сетку. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа, имеющий степень замещения 0,05, сравнивали с обычным катионоактивным картофельным крахмалом, имеющим такую же степень замещения.

Катионоактивный крахмал амилопектинового типа и обычный катионоактивный крахмал растворяли при нескольких различных температурных уровнях в пределах 60-130°С и добавленные количества были 2,5, 5,0, 10,0 и 15,0 кг/т соответственно. Добавляли достаточное количество коллоидной кремниевой кислоты для обеспечения того, что отношение соответственно катионоактивного крахмала амилопектинового типа и обычного катионоактивного крахмала к коллоидной кремниевой кислоте находится в пределах от 1,0:1 до 10:1. Оптимальные варианты получения и добавлений катионоактивного крахмала амилопектинового типа и обычного катионоактивного картофельного крахмала соответственно и коллоидной кремниевой кислоты дали улучшение общего удерживания 25% и удерживания наполнителя приблизительно 70% при использовании катионоактивного крахмала амилопектинового типа.

Пример 5

Для оценки взаимодействия между катионоактивным крахмалом амилопектинового типа и анионоактивными компонентами и эффектами удерживания лабораторные исследования проводили в приборе ДДА. В качестве анионоактивного компонента использовали коллоидную кремниевую кислоту. Целлюлозы, содержащиеся в исходном сырье, состоящие до 50% из полностью отбеленной целлюлозы древесины твердых пород и до 50% из полностью отбеленной целлюлозы древесины мягких пород, размалывали до 25 ° размола по прибору Шоппер-Риглера. К этому исходному материалу добавляли 40% мел в качестве наполнителя. Величину рН исходного материала доводили до 8,2 и электропроводность была 600 мкСм. Перед испытанием в приборе ДДА исходный материал разбавляли до концентрации 2 г/л. Время дренажа измеряли автоматически при помощи прибора и результаты регистрировали при помощи компьютера. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа, имеющий степень замещения 0,05, сравнивали с обычным катионоактивным картофельным крахмалом, имеющим такую же степень замещения. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа и обычный катионоактивный крахмал растворяли при нескольких различных температурах в пределах 60-130°С и добавляемые количества были 2,5, 5,0, 10,0 и 15,0 кг/т соответственно. Добавляли коллоидную кремниевую кислоту в достаточном количестве для обеспечения того, что отношение соответственно катионоактивного крахмала амилопектинового типа и обычного катионоактивного крахмала к коллоидной кремниевой кислоте было в пределах от 1,5: 1 до 10:1. Эти исследования показали, что катионоактивный крахмал амилопектинового типа при растворении обеспечивает максимальное удерживание, сохраняет свойства быстрого обезвоживания также и в комбинации с коллоидной кремниевой кислотой.

Пример 6

Для оценки адсорбции катионоактивного крахмала амилопектинового типа с исходным сырьем под влиянием анионоактивного компонента лабораторные исследования

проводили в приборе ДДА. В качестве анионоактивного компонента использовали коллоидную кремниевую кислоту. Для оценки адсорбции катионоактивного крахмала амилопектинового типа целлюлозной массой лабораторные исследования проводили в приборе ДДА. Целлюлозы, содержащиеся в исходном материале, состоящем до 50% из полностью отбеленной целлюлозы древесины твердых пород и до 50% целлюлозы древесины мягких пород, размалывали до 25 ° размола по прибору Шоппер-Риглера. К этому исходному материалу добавляли 40% мел в качестве наполнителя. Величину pH исходного материала доводили до 8,2 и электропроводность была 600 мкСм. Перед испытаниями в приборе ДДА исходный материал разбавляли до концентрации 2 г/л. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа, имеющий степень замещения 0,05, сравнивали с обычным катионоактивным картофельным крахмалом, имеющим такую же степень замещения. Катионоактивный крахмал амилопектинового типа и обычный катионоактивный крахмал растворяли при различных температурных уровнях в пределах 60-130°C и добавляемые количества были 2,5, 5,0, 10,0 и 15,0 кг/т соответственно. Добавляли коллоидную кремниевую кислоту в достаточном количестве, чтобы отношение катионоактивного крахмала амилопектинового типа и обычного катионоактивного крахмала соответственно к коллоидной кремниевой кислоте было в пределах от 1,5:1 до 10:1. Количество соответственно амилопектина и крахмала, удерживаемого в отжатом осадке на фильтре исходного материала определяли по способу, согласно которому эти полимеры распадались до глюкозы под действием двух ферментов. Обнаружение присутствия глюкозы проводили затем в системе ЖХВР. Эти исследования показывают важность высокой вязкости (молекулярной массы) для получения высокой степени адсорбции. Анионоактивный компонент способствует увеличению адсорбции катионоактивного крахмала амилопектинового типа в большей степени, чем в комбинации с обычными катионоактивными крахмалами.

Формула изобретения:

1. Улучшающий удерживание агент, добавляемый к исходному материалу в бумажном производстве, отличающийся тем, что он содержит катионоактивный крахмал амилопектинового типа, полученный из картофеля, модифицированного генной инженерией для подавления образования крахмала амилозного типа, растворен с минимальным срезывающим усилием при температуре 60-130°C и предпочтительно добавлен к исходному материалу вместе с анионоактивным компонентом.
2. Агент по п. 1, отличающийся тем, что крахмал амилопектинового типа содержит более 95% амилопектина, предпочтительно более 98% амилопектина.
3. Агент по п.1, отличающийся тем, что он содержит одно или несколько производных крахмала амилопектинового типа, полученных химической, физической и/или ферментативной дериватизацией.
4. Агент по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что крахмал амилопектинового типа или его производные добавлены к исходному материалу в количестве 1-50, предпочтительно 1-20 кг на 1 т изготавливаемой бумаги.
5. Агент по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что анионоактивный компонент представляет собой коллоидную кремниевую кислоту, анионогенный полиакриламид и/или бентонит.
6. Агент по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что перед добавлением крахмала амилопектинового типа к исходному сырью его замещают катионными группами посредством химической модификации соединением аммония, предпочтительно соединением четвертичного аммония.
7. Агент по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что степень замещения катионоактивного амилопектина в исходном материале равна 0,01-0,30, предпочтительно 0,02-0,20.
8. Агент по п.1, отличающийся тем, что крахмал амилопектинового типа растворен с минимальным срезывающим усилием при температуре 65-95°C.