SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) **SK**

ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

282 273

(21) Číslo prihlášky: **915-95**

(22) Dátum podania prihlášky: **14. 1. 1994**

(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **3. 12. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **12/2001**

(31) Číslo prioritnej prihlášky: **P 43 01587.5**

(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **21. 1. 1993**

(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **DE**

(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **4. 12. 1996**
Vestník ÚPV SR č.: **12/1996**

(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **2.11.2001**

(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:

(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/DE94/00029**

(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO94/17107**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.[7] :

C08B 30/04
C08L 3/12
C08L 3/02

(73) Majiteľ: **K & S Bio-Pack-Entwicklungsgesellschaft für Verpackungen mb H, Tittmoning/Obb., DE;**

(72) Pôvodca: **Stauderer Markus, Trostberg, DE;**
Kaltenhauser Ludwig, Tittmoning, DE;

(74) Zástupca: **Hörmannová Zuzana, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob výroby amylózy z hrachu, zariadenie na vykonávanie tohto spôsobu a produkt amylózy z hrachu**

(57) Anotácia:
Spôsob výroby amylózy z hrachu spočíva v tom, že sa hrach suší, melie a prípadne sa preosieva. Do vzniknutej múčky z hrachu, obsah amylózy v hrachu je 70 % hmotn. až 90 % hmotn., vztiahnuté na škrob, sa kvôli oddeleniu rozpustných podielov proteínu a nerozpustných podielov polysacharidu pridá 10 až 100 mM hydroxidu sodného ako tekutého rozkladného činidla, pričom sa z fázy tekutého proteínu a polysacharidu oddelí fáza pevných látok a preperie sa vo vode. Z polysacharidov prepratých vo vode sa aspoň dvoma preosievaniami oddelia surové vlákna a/alebo zvyškový proteín, pričom sa prechodom sitom vytvorí fáza pevných látok obsiahnutá v polysacharide a tekutá fáza sa rozloží, načo sa fáza pevných látok obsahujúca amylózu bez proteínu, prípadne po premytí, suší.

SK 282273 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby výrobku obsahujúceho polysacharid, najmä amylózu z hrachu, polysacharidových kompozícií a ich použitia.

Doterajší stav techniky

Je známa izolácia amylózy z rastlín alebo rastlinných častí obsahujúcich amylózu, napríklad zo zemiakov.

Takáto amylóza však nie je vhodná ako náhradka plastu v priemysle spracovávajúcom plasty.

Pritom je obzvlášť zaujímavý aspekt opäť sa rozširujúcej suroviny a ich úplného biologického odbúrania.

Hlavný problém priemyselného zužitkovania tejto suroviny spočíva v tom, že sa jednak biopolyméry v týchto rastlinných surovinách vyskytujú v malom obsahu a jednak sa nemôžu spracovávať priamo ako chemické polyméry použité v priemysle spracujúcom plasty.

Ďalší problém spočíva v tom, že doteraz známe biopolyméry, ako proteíny alebo polypeptidy, polynukleotidy a polysacharidy, ktoré sa nachádzajú v jednotlivých surovinách rastlinného alebo zvieracieho pôvodu, majú krajne malý odpor proti vlhkosti.

Podstata vynálezu

Úloha predloženého vynálezu spočíva v navrhnutí spôsobu výroby polyméru biologického pôvodu, ktorého produkt sa môže spracovať na v praxi použiteľné objekty.

Táto úloha je technicky vyriešená spôsobom, pri ktorom sa hrach suší, melie a prípadne sa preosieva. Podstata vynálezu spočíva v tom, že sa do vzniknutej múčky z hrachu, ktorý má obsah amylózy 70 % hmotn. až 93 % hmotn. vztiahnuté na škrob, kvôli oddeleniu rozpustných podielov proteínu a nerozpustných podielov polysacharidu pridá a rozmieša 10 až 100 mM hydroxidu sodného ako tekutého rozkladného činidla, pričom sa z fázy tekutého proteínu a polysacharidu oddelí fáza pevných látok a preperie vo vode, z polysacharidov prepratých vo vode sa aspoň dvoma preosievaniami oddelia surové vlákna a/alebo zvyškový protein, pričom sa prechodom sitom vytvorí fáza pevných látok obsiahnutá v polysacharide a tekutá fáza sa rozloží, načo sa fáza pevných látok obsahujúca amylózu bez proteínu, prípadne po premytí, suší.

Týmto spôsobom podľa vynálezu je po prvýkrát možné vyrobiť z rastlinného materiálu produkt polysacharidu bez proteínu. Tento produkt obsahujúci polysacharid amylózu sa získa, keď sa ako rastlinný materiál použijú zrná hrachu. Môže sa však rovnako získať, keď sa použije napríklad kukurica, pričom ako produkt obsahujúci polysacharid vzniká v podstate kukuričný škrob.

Ako rozkladné činidlo sa pritom môže prednostne použiť vodný roztok hydroxidu sodného, zvlášť s koncentráciou 10 až 100 mM, prednostne s koncentráciou 20 až 80 mM, hlavne 30 mM. Oddelenie fázy pevných látok obsiahnutej vo fáze tekutého proteínu a polysacharidu a vytvorenie fáze pevných látok obsiahnutej v polysacharide a rozloženie tekutej fázy sa môže výhodne jednoducho a spoľahlivo vykonať kontinuálnym odstredením, prednostne dekantáciou, pričom sa vyťaženie zo sedimentovanej fázy pevných látok môže vykonať závitovkou.

Zariadenie na vykonávanie spôsobu podľa vynálezu pozostáva z ústrojenstva na sušenie s veľkosťou oka 90 µm až 140 µm, prednostne 125 µm. Za oblúkovým sitom je umiestnená dýzová práčka. Zariadenie ďalej pozostáva z rozprašovacej sušiarne na sušenie získaného produktu amylózy.

Produkty obsahujúce amylózu z hrachu získanú spôsobom podľa vynálezu majú spravidla formu prášku, ktorý sa zvyčajnými opatreniami, napríklad extrúziou, môže spracovať na granulát.

Napriek tomu má produkt obsahujúci polysacharid získaný spôsobom podľa vynálezu termoplastické vlastnosti. Toto platí hlavne pre amylózu, ktorá sa získa z druhov hrachu relatívne bohatých na amylózu.

Pritom sa používa hrach, ktorý má zvlášť vysoký obsah amylózy, ale rovnako sa získajú vhodné produkty obsahujúce polysacharidy, keď sa napríklad použije kukurica.

Produkt obsahujúci sacharidy - amylózu, získanú z tohto hrachu, má výhodu v tom, že má termoplastické vlastnosti, a preto sa môže ďalej spracovať postupmi bežnými v priemysle spracovania plastov na výlisky. To znamená, že nie je potrebné žiadne nákladné strojové vybavenie doteraz existujúce v závodoch priemyslu spracovania plastov, takže sa tieto produkty už z tohto dôvodu môžu zhotoviť v priaznivej cene.

Preto zvláštna výhoda tohto produktu obsahujúceho sacharidy - amylózy spočíva v tom, že kilogramová cena leží v oblasti vstupných termoplastických plastov, pričom súčasne nie sú závislé od ropy, ale naopak, stúpajúca spotreba sa môže pokryť dorastajúcou surovinou, pričom v rámci Európskeho spoločenstva získajú poľnohospodári prenikavo nové úlohy. Tak napríklad na cca 400 ha osevnej plochy sa môže vypestovať toľko hrachu, že sa jeho zberom získa 1,2 t amylózy.

Pritom je mimoriadne hospodársky významné, že sú výrobky zhotovené spôsobom podľa predloženého vynálezu celkom zložené z prírodných produktov, a preto sú celkom biologicky odbúrateľné, takže nevznikajú nijaké problémy s odstránením, ako to je v prípade súčastí z bežných plastov.

Často sa môžu výrobky podľa vynálezu, zvlášť z produktu obsahujúceho polysacharid - amylózu nielen biologicky odbúrať, napríklad kompostovaním, skŕmením užitkovými zvieratami, zahrabaním do zeme, ale môžu mať využitie tiež ako hnojivo, pretože baktérie a huby a ďalšie organizmy vyskytujúce sa v prírode používajú polysacharidy ako vlastné krmivo a tým sa opäť premenia minerálne látky potrebné na rast, zatiaľ čo zvieratá majú na získanie energie z produktov obsahujúcich polysacharidy enzymatický aparát.

Pretože chemicky pri výrobkoch vyrobených spôsobom podľa vynálezu, obsahujúcich polysacharid, ide o zložené cukry, nevznikajú tiež z toxikologického pohľadu žiadne rozpaky vo vzťahu k vplyvu na životné prostredie a/alebo na odbúranie.

Preto má predložený vynález prekvapujúcu úlohu pri biologicky odbúrateľných obalových materiáloch všetkých typov, ktoré sa môžu vyrobiť z produktov obsahujúcich polysacharid podľa predloženého vynálezu.

Hlavne pri raz používaných predmetoch, ako sú napríklad nádoby na nápoje všetkých typov, je zrejmý prekvapujúci význam predloženého vynálezu, pretože pri praktickom využití predmetu podľa vynálezu sa môžu ušetriť tisícky ton biologicky neodbúrateľného plastu.

Priesvitné vyhotovenie fólie z polysacharidovej kompozície vyrobenej spôsobom podľa vynálezu umožňuje vzdať sa prakticky úplne použitia teraz preferovaných priesvitných baliacich materiálov.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Ďalšie výhody a znaky predloženého vynálezu vyplývajú z nasledujúceho opisu príkladov vyhotovení.

Príklad 1

V uvedenom príklade je opísaná výroba produktu obsahujúceho v podstate polysacharid, v tomto príklade amylózu, z hrachu. Hrach má niektoré špecifické nevýhody, ktoré v podstatnej miere sťažujú izoláciu amylózy. Tieto nevýhody spočívajú hlavne v problematickom komplexe amylóza - proteín.

Podiel surovej vlákniny tiež sťažuje prípravu produktu obsahujúceho polysacharid, pretože pri separácii surového vlákna amylózy sa vlákna nie nepodstatným podielom viažu na amylózu. Toto síce nevedie k zníženiu kvality amylózy, ale k značným stratám vo výťažku. Straty vo výťažku sa môžu zreteľne znížiť viacnásobným praním frakcie vlákien. Tým sa všeobecne podstatne zvýši spotreba vody. Oddeľovanie vlákna je plne účinné už od začiatku vlastného vlhkého spôsobu spracovania. Po suchom rozomletí hrachu na valcovacej stolici sa môže obsah surového vlákna redukovať preosiatím na 75 %.

Tak sa získa cca 12 % suchých substancií ako frakcie otrúb a cca 88 % múčky z hrachu. Pretože obsah surových vlákien je cca 52 % frakcie hrachu, zníži sa obsah surového vlákna frakcie hrachu z 8,0 % na 2,0 %. Straty amylózy v rozsahu 1,8 % vo frakcii otrúb sú zanedbateľné.

Ďalšou nevýhodou semena hrachu je jeho vrásčitý tvar. v dôsledku toho sa na rozdiel od strukového hrachu nemôže ošúpať pred suchým mletím, čo môže spôsobiť ďalšie zvýšenie obsahu surového vlákna v hrachovej múčke. Na základe veľkého podielu otrúb v hrachovej amylóze je separácia amylóza - proteín zreteľne sťažená, pretože k úplnej sedimentácii zŕn amylózy v tiažovom poli separátora je potrebné relatívne veľké zotrvanie. Tým sa jednak zmenšuje priechodnosť a jednak sa uprednostňuje sedimentácia väčších častíc proteínu. Na základe tejto skutočnosti je amylóza, ktorá v priebehu dekantácie odpadá, silnejšie znečistená proteínom, ako pri separovaní proteínu z amylózy získanej zo strukového hrachu.

Vysoký podiel otrúb všeobecne uľahčuje oddelenie surových vlákien oblúkovým sitom alebo dýzovou práčkou, pretože sa môže použiť sito s relatívne úzkymi okami. Po dostatočnom overení sa ako priaznivá ukazuje dĺžka oka sieťovej klietky dýzovej praáky 75 µm. Pri tejto dĺžke oka sú straty amylózy vo frakcii vlákna ešte relatívne malé, hoci je už dosahovaná dobrá separácia vlákien.

Obzvlášť problematický je pri hrachu komplex amylóza - proteín. Tieto pevné väzby častíc proteínu a zrná amylózy možno oddeliť len pomocou zvláštnych opatrení. Do úvahy prichádza napúčanie v zriedenom hydroxide sodnom za normálnej teploty alebo použitie fyzikálnej dezintegrácie, ako je napríklad vysokotlaková homogenizácia.

Ako disperzné médium bol pre hrach použitý hydroxid sodný (0,03 n) a vodovodná voda. Zriedeným hydroxidom sodným sa síce môže zvýšiť rozpustnosť proteínu, ale podľa zvolených pracovných podmienok sa pritom čiastočne denaturuje, čo však nie je nevýhoda, ak sa nebude proteín ďalej zhodnocovať.

S narastajúcou hodnotou pH sa zvyšuje rozpustnosť proteínu, takže pri pH 9,0 sa môže v závislosti od typu strukoviny extrahovať 75 až 90 % proteínu. Rozpustnosť proteínu, prípadne vytvorenie disperzného roztoku, možno tiež podstatne zvýšiť prídavkom bázických solí, ako napríklad uhličitanu sodného, hydrofosforečnanu sodného a citranu sodného. Vplyv iónovej síry, koncentrácia soli, vodného rozpúšťadla, ktorá je pod pH 7,0 relatívne veľká, je pri vyšších hodnotách pH značne menšia.

Neutrálnou soľou, ako je síran sodný, chlorid vápenatý alebo chlorid horečnatý, sa rozpustnosť proteínu pri nízkych koncentráciách soli najprv zmenší, potom pri vyšších koncentráciách vzrastie na hodnotu rozpustnosti, zodpovedajúcej čistej vode.

Podľa spôsobu podľa vynálezu sa 10 kg hrachovej múčky rozkladá počas 1 hodiny za intenzívneho miešania v 50 kg 0,03 n hydroxidu sodného a potom sa separuje pomocou bežného centrifúgového separátora kontinuálnym prietočným spôsobom.

Separovaná frakcia amylózy sa následne opäť mieša 1 hodinu v cca 50 kg 0,03 n hydroxidu sodného a znova sa separuje. Fáza pevných látok zo separátora sa potom suspenduje na oddelenie vlákna do 40 kg vody z vodovodu .

Frakcia z prvej a druhej separácie, ktorá obsahuje cca 90 % proteínu, sa čistí a podľa potreby sa ďalej spracováva. Na oddelenie hrubých vlákien z frakcie amylózy sa používa najčastejšie 125 µm oblúkové sito. Separácia jemných vlákien nastáva pomocou dýzovej práčky s rozmerom oka sieťovej klietky 75 µm, umiestnenej v smere výroby za oblúkovým sitom. V obidvoch uzatvorených stupňoch separácie sa z amylózy oddelia zvyšky proteínu a malé množstvá minerálnych látok. Frakcia separovaná poslednou separáciou sa pomocou vody upraví na obsah sušiny cca 30 % a za šetrných podmienok sa suší rozprašovaním, takže sa získa produkt v podobe prášku.

Zásadne sa môže amylóza tiež extrahovať vodou ako riedidlom.

Ďalšia možnosť extrakcie amylózy spočíva v tom, že separácia vlákien prebieha v dvoch stupňoch, pričom tak pre hrubé vlákna, ako aj pre jemné vlákna sa použijú oblúkové sitá. Frakcie vlákna oddelené sitom s veľkosťou 125 µm a 50 µm sa potom trikrát premyjú 15 kg vody z vodovodu. Tým sa značne redukujú straty amylózy bez toho, aby sa ovplyvnila separácia vlákna.

Okrem toho suspenzia z 10 kg hrachovej múky v cca 50 kg vody cirkuluje cca 15 min. pri objemovom prúdení 870 l/h a homogenizačnom tlaku 18 bar. Ďalšie spracovanie amylózy zodpovedá príkladu 1.

Použitím homogenizácie sa môže zlepšiť separácia proteínu. Podiel proteínu tak vzrastie, vzťahujúc na celkový obsah mletého proteínu, z 87,4 % na 93,8 %.

Amylóza vyrobených produktov obsahujúcich polysacharid - amylózu ukazuje, že amylóza alkalicky extrahovaná podľa príkladu 1 má iba 0,4 % hmotn. surového proteínu, vzťahujúc na suchý prášok. Obsah popoloviny, obsah surových vlákien a obsah tuku leží zreteľne pod 1 % hmotn., výťažok amylózy je viac ako 90 %.

Príklad 2

Výroba predmetov z amylózy, prípadne zo zloženia obsahujúceho polysacharid.

Amylóza získaná v príklade 1 sa plastifikuje medzi 80 až 100 °C a má preto termoplastické vlastnosti. Prášok amylózy získaný pri výrobe podľa príkladu 1 ako produkt obsahujúci polysacharid sa najprv spracuje extrudáciou na granulát, ktorý sa spracováva vstrekovacími lismi bežnými v priemysle spracovania plastov na predmety v tvare pohárikov.

Amylóza má pritom výhodne vodu odpudivé vlastnosti a dáva predmetom v tvare pohárika veľkú pružnosť a medzu pevnosti.

Pevnosť sa môže ešte prípadne zvýšiť primiešaním múčky z rastlinných vlákien.

Hoci môžu mať takéto poháriky úžitkové vlastnosti vychádzajúce prinajmenšom v širokej oblasti z čistej amylózy, cena takýchto predmetov v tvare pohárika sa ešte zníži tým, že namiesto amylózy ako produktu obsahujúceho polysacharid sa použije zloženie obsahujúce polysacharid pozostávajúci z cca 75 % hmotn. amylózy, 12,5 % pšeničnej celozrnnej múky a 12,5 % celozrnnej múky zo semien sladkého vlčieho bôbu.

Tiež tieto zloženia obsahujúce polysacharid majú termoplastické vlastnosti a môžu sa bez ďalších opatrení spracovať súčasnými vstrekovacími lismi na predmet rôzneho typu, napríklad v prípade príkladu na pohárik.

Tiež tento pohárik má tie isté priaznivé vlastnosti ako odolnosť proti vode, pružnosť a biologickú odbúrateľnosť, ako predmet z produktu obsahujúceho polysacharid - amylózu.

K praktickému vyskúšaniu biologicky odbúrateľného pohára na pitie vyrobeného pomocou vstrekovacích lisov je uvedený v nasledujúcej tabuľke test expozície kvapaliny.

Tabuľka 1

Test expozície kvapaliny v pohári ku na pitie z amylózy alebo zloženia obsahujúceho polysacharid

Zloženie pohárika	Životnosť (h)		
	voda cca 20 °C	voda cca 50 °C	nápoj obsahujúci kyselinu cca 20 °C
Amylóza	7 až 9		
75 % amylóza, 12,5 % pšeničná celozrnná múka, 12,5 % semien sladkého vlčieho bôbu	6 až 8	6 až 8	3 až 5

Priemyselná využiteľnosť

Pomocou predloženého vynálezu je prvýkrát možné vyrobiť spotrebný predmet z polysacharidového produktu - - amylózy, prípadne zo zmesi obsahujúcej polysacharid, a tým uspokojiť dlho existujúcu potrebu v technike.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob výroby amylózy z hrachu, pričom sa hrach suší, melie a prípadne sa preosieva, **vyznačujúci sa tým**, že sa do vzniknutej múčky z hrachu, ktorý má obsah amylózy 70 % hmotn. až 93 % hmotn. vztiahnuté na škrob, kvôli oddeleniu rozpustných podielov proteínu a nerozpustných podielov polysacharidu, pridá a rozmieša 10 až 100 mM hydroxidu sodného ako tekutého rozkladného činidla, pričom sa z fázy tekutého proteínu a polysacharidu oddelí fáza pevných látok a preperie vo vode, z polysacharidov prepratých vo vode sa aspoň dvoma preosievaniami oddelia surové vlákna a/alebo zvyškový protein, pričom sa prichodom sitom vytvorí fáza pevných látok obsiahnutá v polysacharide a tekutá fáza sa rozloží, načo sa fáza pevných látok obsahujúca amylózu bez proteínu, prípadne po premytí, suší.

2. Spôsob podľa nároku 1, **vyznačujúci sa tým**, že obsah amylózy v hrachu je v oblasti 70 % hmotn. až 90 % hmotn., hlavne v oblasti 70 % hmotn. až 85 % hmotn., vztiahnuté na škrob.

3. Spôsob podľa nároku 2, **vyznačujúci sa tým**, že sa ako rozkladné činidlo používa vodný roztok hydroxidu sodného, hlavne s koncentráciou 10 až 100 mM, prednostne s koncentráciou 20 až 80 mM, prednostne 30 mM.

4. Spôsob podľa jedného z predchádzajúcich nárokov, **vyznačujúci sa tým**, že sa oddelenie fázy pevných látok, obsiahnutej vo fáze tekutého proteínu a polysacharidu a vytvorenie fázy pevných látok obsiahnutej v polysacharide a rozloženie tekutej fázy vykoná kontinuálnym odstredením, prednostne dekantáciou.

5. Spôsob podľa nároku 4, **vyznačujúci sa tým**, že sa vyťaženie zo sedimentovanej fázy pevných látok vykoná závitovkou.

6. Zariadenie na vykonávanie spôsobu podľa jedného z nárokov 1 až 5, pozostávajúce z ústrojenstva na sušenie, mletie a preosievanie, **vyznačujúce sa tým**, že zahŕňa oblúkové sito s veľkosťou oka 90 μm až 140 μm, prednostne 125 μm.

7. Zariadenie podľa nároku 6, **vyznačujúce sa tým**, že za oblúkovým sitom je umiestnená dýzová práčka.

8. Zariadenie podľa nároku 6 alebo 7, **vyznačujúce sa tým**, že pozostáva z rozprašovacej sušiarne na sušenie získaného produktu amylózy.

9. Produkt amylózy z hrachu, získanej spôsobom podľa jedného z nárokov 1 až 8, **vyznačujúci sa tým**, že je termoplasticky spracovateľný bez prídavku vody a zmäkčovadla.

10. Produkt amylózy z hrachu podľa nároku 9, **vyznačujúci sa tým**, že je vytvoriteľný v podobe prášku a/alebo granulátu.

11. Produkt amylózy z hrachu podľa nároku 9 alebo 10, **vyznačujúci sa tým**, že je vylisovateľný technikou spracovania plastov.

Koniec dokumentu