FI000107747B



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 107747 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats **28.09.2001**

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7
D21H 23/04 // C12S 3/08, D21H 11/14, 17/37

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **953826**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **11.08.1995**

(24) Alkupäivä - Löpdag **11.08.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **13.02.1996**

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

12.08.1994 US 289451 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Nalco Chemical Company, One Nalco Center, Naperville, IL 60563-1198, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Sarkar,Jawed M., 1333 Canyon Run, Naperville, IL 60565, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •Didwania,Hanuman P., 2660 Normandy Place, Lisle, IL 60532, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Kolster Oy Ab
Iso Roobertinkatu 23, 00120 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Entsyymejä yhdessä polyelektrolyyttien kanssa selkeytetyn lietteen freenessluvun parantamiseksi paperinvalmistuksessa
Enzymer i kombination med polyelektrolyter för förbättring av freeness hos klarad slamma vid papperstillverkning

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 82734 (D21H 11/20), US A 5169497 (D21H 21/10), US A 5308449 (D21H 17/21)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää paperimassan freenessluvun parantamiseksi, joka menetelmä käsittää vaiheet, joissa lisätään massaan sellulolyyttistä entsyymiä, annetaan massan olla kosketuksessa sellulolyyttisen entsyymin kanssa noin 30 minuutista noin 60 minuuttiin vähintään 40 °C:n lämpötilassa, lisätään vesiliukoista, kationista polymeeriä, lisätään vesiliukoista, anionista tai ionisoitumatonta polymeeriä. Näin käsitellystä massasta valmistetaan paperia.

Uppfinningen avser ett förfarande för förbättringen av pappersmassans freenesstal vilket förfarande består av skeden, i vilka man tillsätter till massan cellulytisk enzym, man låter massan vara i kontakt med cellulytisk enzym från ca 30 minuter till ca 60 minuter minst i 40 °C temperatur, man tillsätter vattenlöslig, katjonisk polymer och man tillsätter vattenlöslig anjonisk eller icke-jonisk polymer. Från en på sådant sätt behandlad massa framställs papper.

Entsyymejä yhdessä polyelektrolyyttien kanssa selkeytetyn lietteen freenessluvun parantamiseksi paperinvalmistuksessa

Keksintö koskee sellulolyyttisten entsyymien ja kationisten ja anionisten polymeerien yhdistelmää käytettäväksi selkeytetyn lietteen freenessluvun parantamiseksi paperinvalmistuksessa.

Paperiteollisuus käyttää yhä enenevässä määrin kierrätettyä paperia. Esimerkiksi aaltopahvin valmistuksessa käytetään yhä useammin uusiokuituihin pohjautuvia raaka-aineita ja samalla kierrätyskertojen määrä kasvaa. Raaka-aineiden laatu huononee jokaisella kierrätyskerralla siten, että kuitujen lujuus pienenee ja syntyy enemmän hienoainesta. Myös epäpuhtauksien kumuloituminen kasvaa. Kaikki nämä ongelmat johtavat massan freenessluvun pienenemiseen.

Eräänä paperinvalmistuksessa syntyvänä tuotteena on ns. selkeytetty liete. Selkeytetty liete on massa- ja paperitehtaan päästökonsentraatti, joka sisältää kiintoaineita pääasiassa hienojen kuitujen muodossa. Keräyssanomalehtipaperi (old newsprint, ONP) on toinen tyyppi uusioseossuhdetta. Hienot kuidut selkeytetyssä lietteessä ovat tavallisesti alle 10 mikronia. Selkeytetty liete sisältää myös hemiselluloosaa ja kemiallisia aineita, kuten tärkkelystä, pihkaa, alunaa, sulatteita (joita kutsutaan tavallisesti tartunta-aineiksi ja tahma-aineiksi) ja orgaanista ainesta. Selkeytetty liete sijoitetaan tyypillisesti kaatopaikalle ja tämä merkitsee suunnattomia kustannuksia paperinvalmistajalle ja haittaa ympäristölle. Hienot kuidut (joita kutsutaan tavallisesti "anioniseksi jätteeksi") ovat määrältään ja tyypiltään liian hankalia ja epätaloudellisia käsiteltäviksi tavanomaisin mekaanisin/kemiallisin memetelmin. Näitä menetelmiä ovat jauhatus, lajittelu ja käsittely retentio- ja suotautusaineilla. Teollisuudessa kaytetään ns. uusioseossuhdetta, joka on paperinvalmistusprosessin kerran tai kahdesti läpikäynyt vesisuspensio.

ONP on myös erotettava muista uusiomassoista, joita ovat keräysaaltopahvipakkaukset (old corrugated containers, OCC), joita käsitellään sulputtimessa kuumalla vedellä jatkuvasti sekoittaen massaksi. OCC-kuidut ovat tyypillisesti pidempiä kuin kuidut selkeytetyssä lietteessä, koska ne muodostuvat kemimekaanisen massan (CMP) ja kemikuumahierteen (CTMP) seoksesta, jotka on saatu lehtipuista ja kraftjätteistä. Selkeytetty liete eroaa OCC:sta myös monien fysikaalisten tunnusarvojensa puolesta, joita ovat sakeus, kiintotiheys, pH, varaus, kuitulujuus ja kiintoaineksen koostumus. Selkeytetty liete sisältää runsaasti viskooseja mikrobipolysakkarideja. Nämä biopolymeerit pidättävät suunnattomia määriä vettä ja niitä on hankala käsitellä tavanomaisin menetelmin. Entsyymit voidaan pilkkoa polysakkaridirakenteiksi ja tämä voi helpottaa lietteen suotauttamista.

Vesisuspensiona olevat massat, joita on helppo käyttää paperikoneessa, voidaan karakterisoida erilaisilla parametreillä, joista yksi on erityisen merkitsevä ennustettaessa massan suotautuvuus. Massan suotautuvuuden mittana käytetään usein termiä "freeness". Freeness määritetään erityisesti Canadian Standard Freenessin mukaan eli CSF-lukuna. CSF-luku on mitta nopeudelle, jolla 3 g:aa uunikuivaksi laskettua massaa suspendoituna 1 l:aan vettä suotautuu.

Sellulolyyttisten entsyymien, esim. sellulaasien ja/tai hemisellulaasien, käyttö uusiopaperimassojen käsittelemiseksi freenessluvun parantamiseksi on US-patentin nro 4 923 565 kohteena. Käsiteltävänä olevan keksinnön toteutuksessa voidaan käyttää US-patentissa nro 4 923 565 selitettyä sellulaasientsyymiä.

Sarkarin ja Cosperin US-patentissa nro 5 169 497 käsitellään sellulaasien ja koostumukseltaan vaihtelevien flokkulointiaineiden yhdistelmän vaikutusta keräysaaltopahvipakkauksista (OCC) valmistetun massan freenesslukuun. US-

patentti 5 169 497 kattaa entsyymin ja kationisten polymeerien yhdistelmän käytön uusiokuitujen freenessluvun parantamiseksi.

Retentiossa käytetään myös kaksoispolymeerikäsittelyohjelmia.

Massaa käsitellään ensin sellulolyyttisellä entsyymillä ja sitten kationisilla ja anionisilla polymeereillä. Kaksoispolymeeriretentiosysteemissä massaan sekoitetaan peräkkäin kaksi synteettistä polymeeriä paremman tuloksen saavuttamiseksi kuin pelkästään jommallakummalla polymeerillä. Paperinvalmistusseossuhteeseen lisätään tavallisesti ensin pienimolekyylipainoinen, suuren varauksen omaava kationinen polymeeri ja sitten lisätään myöhemmässä vaiheessa suurimolekyylipainoinen anioninen polymeeri. Kaksoispolymeereille on löytynyt käyttöä paperin ja kartongin valmistuksessa. Hyvään retentioon liittyy lukuisia etuja. Samalla kun uusiokuituja käytetään yhä enemmän pakkauskartongeissa, hienopapereissa ja sanomalehtipaperissa on myös mahdollista saavuttaa etuja käyttämällä retentioaineita. Jos hyvä retentioaine ei pysty pidättämään hienoja kuituja tai entsyymi ei hydrolysoi niitä, kuidut huonontavat suotautumista, tukkivat huovat ja aiheuttavat saostumaongelmia. Tärkein etu käytettäessä retentioaineita ja entsyymejä on suotautumisen huononemisen estyminen ja siten tuotantonopeuden laskun estyminen. Suotautuminen säilyy jatkuvasti hyvänä, koska hienojen kuitujen kertyminen kiertoveteen estyy.

Fuentesin et. al. US-patentissa nro 5 308 449 käsitellään entsyymien käyttöä tapana käsitellä kierrätyspaperia käytettäväksi paperinvalmistusmassassa. Fuentes ja muut eivät käsittele massan talteenottoa selkeytetystä lietteestä käytettäväksi paperinvalmistuksessa. Fuentesin et. al. patentissa ei myöskään käsitellä käsittelyaineiden käyttöä massan freenessluvun ja suotautuvuuden parantamiseksi sen jälkeen, kun kierrätyspaperi on syötetty takaisin paperinvalmistusprosessiin.

Ihanteellinen menetelmä olisi sellainen, joka mahdollistaa paperimassan talteenoton selkeytetystä lietteestä ja samalla jokaisen muodostuneen paperimassan freenessluvun ja suotautuvuuden parantamisen paperikoneessa prosessauksen jälkeen.

Käsiteltävänä oleva keksintö tarjoaa menetelmän selkeytetyn lietteen freenessluvun parantamiseksi, joka menetelmä käsittää peräkkäiset vaiheet, joissa massaan lisätään vähintään 0,05 % massan kuivapainosta laskettuna sellulolyyttistä entsyymiä, annetaan massan olla kosketuksessa sellulolyyttisen entsyymin kanssa noin 30 - 60 minuuttia vähintään 40 °C:n lämpötilassa, minkä jälkeen lisätään vähintään 0,011 % massan kuivapainosta laskettuna vesiliukoista, kationista polymeeriä ja jolle on tunnusomaista se, että kationisen polymeerin lisäyksen jälkeen lisätään vähintään 0,007 % massan kuivapainosta laskettuna vesiliukoista anionista akryyliamidi- tai akryylihappopolymeeriä.

Käsiteltävänä oleva keksintö tarjoaa lisäksi menetelmän keräyssanomalehtipaperin freenessluvun parantamiseksi, joka menetelmä käsittää peräkkäiset vaiheet, joissa massaan lisätään vähintään 0,05 % massan kuivapainosta laskettuna sellulolyyttistä entsyymiä, annetaan massan olla kosketuksessa sellulolyyttisen entsyymin kanssa noin 30 - 60 minuuttia vähintään 40 °C:n lämpötilassa, minkä jälkeen lisätään vähintään 0,011 % massan kuivapainosta laskettuna vesiliukoista, kationista polymeeriä ja jolle on tunnusomaista se, että kationisen polymeerin lisäyksen jälkeen lisätään vähintään 0,007 % massan kuivapainosta laskettuna vesiliukoista anionista akryyliamidi- tai akryylihappopolymeeriä.

Keksinnön yhteenveto

Menetelmä selkeytetyn lietteen ja/tai ONP:n freenessluvun parantamiseksi, joka käsittää vaiheet, joissa lisätään massaan vähintään 0,05 % massan kuivapainosta las-

kettuna sellulolyyttistä entsyymiä, annetaan massan olla kosketuksessa sellulolyyttisen entsyymin kanssa noin 30 minuutista noin 60 minuuttiin vähintään 40 °C:n lämpötilassa, lisätään vähintään 0,011 % massan kuivapainosta laskettuna vesiliukoista, kationista polymeeriä, lisätään vähintään 0,007 % massan kuivapainosta laskettuna vesiliukoista, anionista polymeeriä ja valmistetaan näin käsitellystä massasta paperia.

Edullisten suoritustapojen kuvaus

Keksintöä toteutettaessa voidaan käyttää erilaisia vesiliukoisia, kationisia koagulointiaineita. Voidaan käyttää sekä kondensaatio- että vinyyliadditiopolymeerejä. Vesiliukoisia, kationisia polymeerejä on lueteltu CA-731 212.

Kationisten polymeerien edullinen ryhmä koostuu kationisista akryyliamidipolymeereistä, jotka ovat keksinnön edullisempi suoritustapa ja jotka sisältävät 40 - 89 % akryyliamidia. Akryyliamidia voidaan käyttää polymeereissä vaihtelevina osuuksina, esim. 30 - 80 %. Tyypillisiä kationisia monomeerejä, jotka polymeroidaan akryyliamidin kanssa, ovat monomeerit diallyylidimetyyliammoniumkloridi (DADMAC), dimetyyliaminoetyyli/akrylaattimetyylikloridin kvartaarinen ammoniumsuola (DMAEA.MCQ), epikloorihydriinidimetyyliamiinikondensaattipolymeeri (epi-DMA) ja etyleenidikloridi (EDC-NH_3). Käytettäessä näitä kationisia akryyliamidipolymeerejä on RSV-arvon (alennetun ominaisviskositeetin) oltava vähintään 3 ja RSV-arvon on edullisesti oltava alueella 5 - 20 tai suurempi. RSV-arvo määritettiin käyttäen yksimoolista natriumnitraattiliuosta 30 °C:ssa. Akryyliamidipolymeerin konsentraatio on tässä liuoksessa 0,045 %.

Anionisten polymeerien edullinen ryhmä koostuu akryyliamidipolymeereistä, jotka sisältävät polymeerin painosta laskettuna 20 - 95 paino-% akryyliamidia ja 5 - 80 paino-% anionista monomeeriä, esim. akryylihappo tai metakryylihappo.

Keksinnöllä voidaan parantaa lukuisten lietteiden, paperimassojen, mm. kraftmassan, ja muiden massatyyppien suotautumista tai freenesslukua. Keksintö on erityisen käyttökelpoinen käsiteltäessä uusiokuituja sisältäviä massoja. Keksinnön kyky parantaa suotautumista havaitaan parhaiten massoilla, jotka sisältävät vähintään 10 paino-% uusiokuituja ja huomattava parannus on havaittavissa käsiteltävällä massalla, joka sisältää vähintään 50 % tai enemmän uusiokuituja.

Kuten yllä mainittiin, keksintö edellyttää lietteen tai massan käsittelemistä ensin entsyymillä, sitten kationisella polymeerillä ja lopuksi anionisella polymeerillä. Keksinnön menestyksellisen toteuttamisen kannalta on myös tärkeää, että entsyymikäsittelyolosuhteet ovat sellaiset, että entsyymin ja massan reaktioaika on optimaalinen.

Lietettä tai massaa käsitellään entsyymillä edullisesti enintään 60 minuuttia. Minimikäsittelyaika on noin 30 minuuttia. Tyypillinen käsittelyaika on noin 40 minuuttia. Optimitulosten saamiseksi on massan pH:n oltava välillä 5 ja 7,5. Käsittelylämpötila ei saa olla alle 20 °C eikä tavallisesti yli 60 °C. Tyypillinen keskiarvo reaktiolämpötilalle on 40 °C.

Kationisen polymeerin edullinen annostus aktiiviaineeksi laskettuna on 0,025 - 0,06 % polymeeriä massan kuivapainosta laskettuna. Massan käsittelyssä polymeerillä käyttökelpoinen yleisannostus on 0,01 - 0,08 paino-% polymeeriä. Anionisen polymeerin edullinen annostus aktiiviaineeksi laskettuna on 0,025 - 0,075 % polymeeriä massan kuivapainosta laskettuna.

Massan kuivapainosta laskettuna on entsyymiannostus edullisessa suoritustavassa alueella noin 0,05 - noin 0,4 paino-%. Entsyymikäsittelyn käyttökelpoinen yleisalue on 0,1 - 0,2 paino-%.

Jotta entsyymin reaktioaika ja sekoittuminen olisivat yllä kuvatulla tavalla riittäviä, on välttämätöntä li-

sätä se massaan paperinvalmistussysteemin kohdassa, joka mahdollistaa ajallisesti yllä kuvattujen olosuhteiden toteutumisen. Tyypillinen lisäyskohta paperinvalmistussysteemissä on siten konekyyppi. Lisäyskohtina voidaan käyttää muitakin kohtia, jotka mahdollistavat sopivan kosketusajan.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selkeytetyn lietteen freenessluvun parantamiseksi, joka menetelmä käsittää peräkkäiset vaiheet, joissa massaan lisätään vähintään 0,05 % massan kuivapainosta lakettuna sellulolyyttistä entsyymiä, annetaan massan olla kosketuksessa sellulolyyttisen entsyymin kanssa noin 30 - 60 minuuttia vähintään 40 °C:n lämpötilassa, minkä jälkeen lisätään vähintään 0,011 % massan kuivapainosta laskettuna vesiliukoista, kationista polymeeriä t u n n e t t u siitä, että kationisen polymeerin lisäyksen jälkeen lisätään vähintään 0,007 % massan kuivapainosta laskettuna vesiliukoista anionista akryyliamidi- tai akryylihappopolymeeriä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoinen, kationinen polymeeri sisältää 20 - 80 paino-% akryyliamidia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationinen akryyliamidikopolymeeri on akryyliamidi/diallyylidimetyyliammoniumkloridikopolymeeri.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anioninen polymeeri on akryyliamidipolymeeri, joka käsittää noin 20 - 95 % akryyliamidia ja noin 5 - 80 % anionista monomeeriä polymeerin painosta laskettuna.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anioninen monomeeri on akryylihappo tai metakryylihappo.

6. Menetelmä keräyssanomalehtipaperin freenessluvun parantamiseksi, joka menetelmä käsittää peräkkäiset vaiheet, joissa massaan lisätään vähintään 0,05 % massan kuivapainosta lakettuna sellulolyyttistä entsyymiä, annetaan massan olla kosketuksessa sellulolyyttisen entsyymin kanssa noin 30 - 60 minuuttia vähintään 40 °C:n lämpötilassa, min-

kä jälkeen lisätään vähintään 0,011 % massan kuivapainosta laskettuna vesiliukoista, kationista polymeeriä t u n n e t t u siitä, että kationisen polymeerin lisäyksen jälkeen lisätään vähintään 0,007 % massan kuivapainosta laskettuna vesiliukoista anionista akryyliamidi- tai akryylihappopolymeeriä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoinen, kationinen polymeeri on kopolymeeri, joka sisältää 20 - 80 paino-% akryyliamidia.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kationinen akryyliamidikopolymeeri on akryyliamidi/diallyylidimetyyliammoniumkloridikopolymeeri.

9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anioninen polymeeri on akryyliamidipolymeeri, joka käsittää noin 20 - 95 % akryyliamidia ja noin 5 - 80 % anionista monomeeriä polymeerin painosta laskettuna.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että anioninen monomeeri on akryylihappo tai metakryylihappo.

Patentkrav

1. Förfarande för förbättring av freenessen av klarad slamma, vilket förfarande omfattar successiva steg, vari till en massa tillsätts minst 0,05 % cellulytisk enzym, baserad på massans torrvikt, massan tillåts stå i kontakt med den cellulytiska enzymen cirka 30 - 60 minuter vid en temperatur av åtminstone 40°C, varefter tillsätts åtminstone 0,011 % vattenlöslig, katjonisk polymer, baserad på massans torrvikt, k ä n n e t e c k n a t av att efter tillsats av den katjoniska polymeren tillsätts åtminstone 0,007 % vattenlöslig anjonisk akrylamid- eller akrylsyrapolymer.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att den vattenlösliga, katjoniska polymeren innehåller 20 - 80 vikt-% akrylamid.

3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t av att den katjoniska akrylamidsampolymeren är akrylamid/diallyldimetylammoniumkloridsampolymer.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t av att den anjoniska polymeren är akrylamidpolymer, vilken innehåller cirka 20 - 95 % akrylamid och cirka 5 - 80 % anjonisk monomer, baserad på polymerens vikt.

5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t av att den anjoniska monomeren är akrylsyra eller metakrylsyra.

6. Förfarande för förbättring av freenessen av tidningsreturpapper,vilket förfarande omfattar successiva steg, vari till en massa tillsätts minst 0,05 % cellulytisk enzym, baserad på massans torrvikt, massan tillåts stå i kontakt med den cellulytiska enzymen cirka 30 - 60 minuter vid en temperatur av åtminstone 40°C, varefter tillsätts åtminstone 0,011 % vattenlöslig, katjonisk polymer, baserad på massans torrvikt, k ä n n e t e c k n a t av att efter

tillsats av den katjoniska polymeren tillsätts åtminstone 0,007 % vattenlöslig anjonisk akrylamid- eller akrylsyrapolymer.

7. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t av att den vattenlösliga, katjoniska polymeren är en sampolymer som innehåller 20 - 80 vikt-% akrylamid.

8. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t av att den katjoniska akrylamidsampolymeren är akrylamid/diallyldimetylammoniumkloridsampolymer.

9. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t av att den anjoniska polymeren är akrylamidpolymer, vilken innehåller cirka 20 - 95 % akrylamid och cirka 5 - 80 % anjonisk monomer, baserad på polymerens vikt.

10. Förfarande enligt patentkrav 9, k ä n n e t e c k n a t av att den anjoniska monomeren är akrylsyra eller metakrylsyra.