



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101868479 B

(45) 授权公告日 2012.08.29

(21) 申请号 200880117450.1

(22) 申请日 2008.11.18

(30) 优先权数据

0759186 2007.11.20 FR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.05.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2008/052078 2008.11.18

(87) PCT申请的公布数据

W02009/071796 FR 2009.06.11

(73) 专利权人 罗盖特公司

地址 法国莱斯特瑞姆

(72) 发明人 埃尔韦·贡贝尔

热罗姆·克拉埃伊拉 克洛德·凯捷

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 郑立柱 谢燕军

(51) Int. Cl.

C08B 31/04 (2006.01)

C08L 3/04 (2006.01)

D21H 17/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1387596 A, 2002.12.25, 说明书第3页第1段至第13页第4段.

CN 1320144 A, 2001.10.31, 说明书第2页第5段至第5页倒数第2段.

GB 1488921, 1977.10.19, 实施例.

WO 01/94699 A1, 2001.12.13, 实施例.

周林杰等. “﻿

新型阴离子垃圾捕捉剂提高湿部效率”.《天津造纸》.2006,(第2期),13-15.

Wongsagonsup Rungtiwa et al.. “Zeta potential (zeta) and pasting properties of phosphorylated or crosslinked rice starches”.《Starch》.2005,第57卷(第1期),32-37.

审查员 王海

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

含至少一种可溶性凝胶化阴离子淀粉的水性组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种在性质上是阴离子的水性组合物,该组合物包括至少一种可溶性凝胶化的阴离子淀粉以及至少一种不可溶性阴离子淀粉。它还针对根据本发明的组合物的用途,特别是用于制造纸张或平板。它特别针对通过这些手段得到的纸张或平板、以及还有不同的工业用途如水处理或化妆品产品类的生产。

1. 一种水性组合物, 包含:
 - 至少一种可溶性凝胶化的阴离子淀粉, 该阴离子淀粉具有的电荷密度在 $-150 \mu \text{eq/g}$ 干物质和 $-6000 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间, 以及
 - 至少一种阴离子或非离子的不可溶性淀粉,所述组合物具有的淀粉性干物质的总含量为大于 10%。
2. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于该阴离子淀粉具有的电荷密度在 -200 和 $-6000 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间。
3. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述组合物具有的淀粉性干物质的总含量在 15% 和 70% 之间。
4. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于它具有淀粉性干物质的总含量在 21% 和 65% 之间。
5. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于它具有淀粉性干物质的总含量在 25% 和 55% 之间。
6. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于该不可溶性淀粉是一种阴离子淀粉。
7. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于, 以干重计, 该阴离子或非离子的不可溶性淀粉占所述淀粉性干物质总含量的按重量计至少 1%。
8. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于, 以干重计, 该阴离子或非离子的不可溶性淀粉占所述淀粉性干物质总含量的按重量计从 10% 至 60%。
9. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于, 以干重计, 该阴离子或非离子的不可溶性淀粉占所述淀粉性干物质总含量的按重量计从 25% 至 55%。
10. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于该可溶性凝胶化的阴离子淀粉具有的负电荷密度在 -250 和 $-5500 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间。
11. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于该可溶性凝胶化的阴离子淀粉具有的负电荷密度在 -400 和 $-5000 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间。
12. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于该可溶性凝胶化的阴离子淀粉具有的负电荷密度在 -450 和 $-4500 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间。
13. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于它具有的在 25°C 和 20rpm 下测量的布氏粘度是在 200 和 10000mPa.s 之间。
14. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于它具有的在 25°C 和 20rpm 下测量的布氏粘度是在 250 和 8000mPa.s 之间。
15. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于它具有的在 25°C 和 20rpm 下测量的布氏粘度是在 350 和 7000mPa.s 之间。
16. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于该可溶性凝胶化的淀粉是选自琥珀酰化的淀粉。
17. 如权利要求 1-5 任何一项所述的组合物, 其特征在于该不可溶性淀粉是选自琥珀酰化的淀粉中的阴离子不可溶性淀粉。
18. 一种用于制备如以上权利要求中任何一项所述的组合物的方法, 其特征在于它包括:

- 用 α -淀粉酶对阴离子淀粉进行酶处理的步骤,
- 通过在至少等于 130℃ 的温度下对前一步骤中得到的组合物进行加热使该 α -淀粉酶去活的步骤;以及
- 对前一步骤中得到的组合物进行主动冷却的步骤,在小于 10 分钟之内冷却至低于 50℃。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其特征在于对前一步骤中得到的组合物进行主动冷却的步骤,在小于 10 分钟之内冷却至低于 35℃。

20. 如权利要求 18 所述的方法,其特征在于对前一步骤中得到的组合物进行主动冷却的步骤,在小于 5 分钟之内冷却至低于 50℃。

21. 如权利要求 18 所述的方法,其特征在于对前一步骤中得到的组合物进行主动冷却的步骤,在小于 5 分钟之内冷却至低于 35℃。

22. 一种使用如权利要求 1 至 17 中任何一项所述的组合物用于制造纸张或平板的方法。

23. 如权利要求 1 至 17 中任何一项所述的组合物作为添加剂用于从纤维悬浮物制造纸张的用途。

24. 如权利要求 23 所述的用途,其特征在于所述组合物被引入该纤维悬浮物中并且被用作保留剂、排水剂和 / 或用于改进该纸张的物理特性的试剂。

25. 如权利要求 23 所述的用途,其特征在于所述组合物被引入造纸机器的湿部。

26. 如权利要求 25 所述的用途,其特征在于所述组合物是通过喷雾被引入造纸机器的湿部。

27. 如权利要求 1 至 17 中任何一项所述的组合物用于制备纸张上胶组合物、用于制备含至少一种纸张最终处理剂的组合物的用途。

28. 如权利要求 27 的用途,其特征在于该最终处理剂选自:光增亮剂、染料以及合成的聚合物。

29. 如权利要求 1 至 17 中任何一项所述的组合物用于处理造纸及非造纸工业废水的用途。

30. 如权利要求 1 至 17 中任何一项所述的组合物在旨在用于人或动物消费的发酵及非发酵的饮料和水产品中的用途。

31. 如权利要求 1 至 17 中任何一项所述的组合物用于制造化妆品产品、化学品、洗涤剂、金属处理剂、粘合剂组合物,用于处理皮革及纺织品产品,用于制造可用于木材、建筑、玻璃或陶瓷工业中的复合的或非复合的产品、用于矿物材料的不同的分离、用于油的提取或者团聚作用的用途。

32. 如权利要求 31 的用途,其特征在于矿物材料的分离是提取矿石。

33. 如权利要求 31 所述的用途,其特征在于团聚作用是煤、炭或者砂的团聚作用。

34. 如权利要求 33 所述的用途,其特征在于砂是铸造砂。

含至少一种可溶性凝胶化阴离子淀粉的水性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水性组合物,该组合物包括至少一种可溶性的凝胶化阴离子淀粉以及优选地至少一种阴离子或非离子的不可溶性淀粉。

[0002] 它值得注意地涉及一种水性组合物,该组合物包括至少一种可溶性凝胶化阴离子淀粉以及未凝胶化的或部分溶胀的至少一种不可溶性阴离子淀粉的一个组合,用于制造纸张或者平板。

[0003] 它还特别涉及根据本发明的一种组合物作为一种“体积”佐剂用于制造纸张或平板的用途。该用途提供了向该纤维悬浮物中加入一种根据本发明的组合物,为了这些纤维以及这些填充剂的更好的保留、更好的排水和 / 或所得到的纸张以及板的更好的物理特性。

[0004] 它还涉及根据本发明的一种组合物在造纸机器的湿部中的用途。

[0005] 它还以制备根据本发明的组合物为目标,该组合物对于长的贮存时间(即几个月)具有优异的稳定性,尤其是在粘度方面。

背景技术

[0006] 表述“阴离子淀粉”应理解为是指一种经过化学改性的淀粉,该淀粉具有一种阴离子的特征,以 $\mu\text{eq/克干产物}$ 表达,在 Mutek 出售的流动电流检测仪机器上进行测量(被称为“SCD”测量)。阴离子电荷可以通过氧化(尤其是起始于一种氧化胺,例如像“TEMPO”和 / 或它的一种衍生物)、通过酯化和 / 或通过醚化引入。该阴离子淀粉因而有利的是其特征为取代度(DS),它等于每单位葡萄糖的取代基平均数。

[0007] 在本发明含义之内的阴离子淀粉是选自被氧化的淀粉、淀粉的磷酸盐类、淀粉的硫酸盐类、磺基羧基化的淀粉、羧烷基化的淀粉、通过 n- 链烯基琥珀酰化而改性的淀粉、尤其是 n- 辛烯基琥珀酰化的以及 n- 十二烯基琥珀酰化的淀粉或者用一种二羧酸的酸酐酯化的淀粉。

[0008] 表述“不可溶性淀粉”应被理解为是指处于颗粒形式的任何淀粉,该淀粉在偏振光下具有黑色十字,被称为“马尔他十字”。这种正双折射现象表达了这些颗粒的半晶质组织,只要所述淀粉颗粒未水合到足以被溶解,该现象就会保持。这些颗粒,甚至在溶胀时,只要双折射保留,就应被理解为是不可溶的。

[0009] 相比之下,表述“可溶的凝胶化的淀粉”以及更具体地“可溶性凝胶化的阴离子淀粉”应被理解为是指不再处于颗粒状态的任何阴离子淀粉,该淀粉的转化状态是使得所述马尔他十字不再在偏振光下出现。

[0010] 表述“稳定的组合物”应被理解为是指一种组合物,对于该组合物,粘度的改变经过 3 个月、或者更好的是经 6 个月不超过初始值的 50%。优选地,这种改变小于该初始值的 25% 并且特别地小于 10%。这些值适用于高温下(即在 35°C 下)的贮存,并且适用于低温下(例如在 5°C 下)的贮存。

[0011] 本发明的这些组合物还具有良好的化学稳定性。

[0012] 根据本发明的这些组合物对于制造上胶组合物、特别是用于在中性介质中给纸张上胶的乳液、或者含至少一种纸张-最终处理剂（尤其是选自光增亮剂类、染料类以及合成的聚合物类）的组合物是特别有效的。

[0013] 在造纸过程中向其中加入本发明的组合物的纤维悬浮物可以是衍生自高级纸浆的一种组合物，诸如那些旨在用于制造薄纸的，如葱皮纸、玻璃纸、钞票纸、卷烟纸、字典纸、面巾纸或类似的纸，或其他“高级纸”，尤其是旨在用于复印或印刷书写的，直到通常被称为“薄纸”或电气用纸的产品，尤其是被称为“电解电容器纸”的纸类。

[0014] 本发明还涉及滤纸，尤其是工业滤纸或旨在用于汽车工业的滤纸、或某些特殊的纸，尤其是含大量氧化钛的那些。在这些特殊的纸中，可以提及例如砂纸、层压原纸、“装饰性”纸、尤其是结构性纸、层压纸以及壁纸。

[0015] 术语“纸”在此考虑为其一般意义并且包括所有以上提及的特性。

[0016] 本发明特别涉及再循环的纸浆，尤其是废纸的纸浆，对于它们而言技术问题是特别重要的。确切地说，被再循环的并且衍生自废纸的纤维部分在纤维组合物中是稳定增加的。

[0017] 本发明涉及任何闭合的造纸回路，即，该回路采用了有限量的清水并且利用了以不同方式被再循环并被装入的水。

[0018] 由此产生的纤维的再循环及降解具有的主要结果是使得这些纸浆越来越少地接受阳离子的佐剂（不论它们是合成的或者是天然来源的），这些阳离子佐剂被广泛地用于絮凝目的并且用于改进机器的结果，例如在排水、纤维和 / 或填充剂的保留、机器速度方面，等。这些回路的发展，尤其是与环境方面相关的，意味着本领域的普通技术人员持久地寻求与此相关的改进。

[0019] 所希望的改进还可以更直接地影响纸张的或平板的物理特性、机械或光学的特性或者另外与触感、与“除毛”、与“除尘”、与“粉化”和 / 或与“适印性”相关的特性。

[0020] 因此对于改进纸浆对常用的阳离子试剂的接纳性存在一种需要。

[0021] 在薄纸的制造中存在一种类似的需要，对于薄纸来说改进所有的制造条件正变得越来越有必要。

[0022] 用于增强所述对阳离子试剂的接纳性的一种已知的解决方法包括用具有阴离子性质的一种佐剂、尤其是用一种阴离子淀粉来处理该纸浆。

[0023] 为了制造阴离子淀粉，通过优先选自以下各项的官能的反应物将阴离子的取代基引入该淀粉分子中：

[0024] - 在淀粉磷酸盐的情况下，氯氨基乙烷二乙基膦酸，

[0025] - 在淀粉硫酸盐的情况下，氨基磺酸、氨基磺酸盐类或者电子供体 SO_3^- 络合物，如 SO_3^- TMA（三甲胺）或 SO_3^- 吡啶。

[0026] - 在磺烷基化的淀粉的情况下，2-氯乙磺酸盐类以及 3-氯-2-羟基丙磺酸盐；

[0027] - 在羧烷基化的淀粉的情况下，1-卤代羧酸类的盐类如一氯乙酸钠或氯丙酸钠，内酯类如丙内酯或丁内酯，或丙烯腈（反应后跟随有皂化作用）；

[0028] - 在阴离子淀粉酯类的情况下：酸酐类，如马来酸的、琥珀酸的以及邻苯二甲酸的酸酐；以及

[0029] - 在磺基羧基化的淀粉的情况下，3-氯-2-磺基丙酸。

[0030] 使带有一个阴离子基团的一种反应物附在淀粉上本身是熟知的。将具体地参考以下参考著作：

[0031] -" Starch :Chemistry and Technology" (《淀粉 :化学与技术》), Whistler et al., vol. II (Industrial Aspects), 1967, Academic Press,

[0032] -" Starch Production Technology" (《淀粉生产技术》), J. A. Radley, 1976, Applied Science Publishers Ltd. London,

[0033] -" Starch :Chemistry and Technology" (《淀粉 :化学与技术》), Whistler et al., 2nd edition (1984), Academic Press.

[0034] 该反应可以在湿相中、在一种淀粉悬浮物上、在一种水性介质中进行。专利 US 4 387 221 披露了改性的实例。该反应还可以在一种溶剂介质中,但是同样地在一个干相中在碱性性质的一种催化剂的存在下进行。

[0035] 为了监测该反应,测量了所得产物的取代度 (DS)。

[0036] 在该溶剂相或者该干相中的改性在水中的溶解度变高的情况下 (即当 DS 充分增加时) 是适当的。

[0037] 该附着还可以在淀粉在上述条件下溶解过程中进行。

[0038] 使用已知的阴离子淀粉的一个主要困难是与市场上的阴离子淀粉的颗粒结构、它们的低 DS 以及它们的初始不溶性相关的。此类试剂,处于仅含它们的结构水的粉末形式时,需要在使用位置在一个罐中或者在直接蒸汽压下进行一个蒸煮操作。该操作似乎甚至更繁琐,因为在多数情况下它在制备中加入了阳离子的佐剂,这些佐剂要求安装特定设备。

[0039] 申请 EP 1 167 434 和 WO 01/94699 说明了此类繁琐方法的缺点。

[0040] 另一个主要困难在于以胶体溶液的形式制备阴离子水性淀粉组合物,这些组合物既是充分浓缩的又是随时间稳定的 (尤其是在粘度方面)。无论所述胶体溶液是通过蒸煮和 / 或通过得到一个足够的 DS 而获得都非常困难,或甚至不可能制备具有大于 10% 的干物质含量的一种或多种阴离子淀粉的稳定溶液。它们的贮存寿命总体上从工业用途来看是不够的。总体上认为,当一种淀粉溶液不再能被泵送时它不再能被使用。

[0041] 因此,就本申请人的知识范围所及,没有办法使之有可能不经蒸煮操作而具有可立即使用的、在本发明的含义内足够浓并且稳定 (即随着时间具有足够的粘度和取代度的稳定性) 的阴离子淀粉的水性组合物。

[0042] 迄今为止提出的解决方法不管 DS 如何都不是令人满意的。

发明内容

[0043] 因此可称赞的是本申请人已经找到一种方法用于提供稳定的、可立即使用的、并且具有足够低的粘度以能够被泵送的阴离子淀粉的浓缩组合物。

[0044] 的确,本申请人的该项工作使之有可能确定,该技术问题可以通过可溶的阴离子淀粉以及在环境温度下不可溶的非离子或阴离子淀粉的一种特定组合而得以解决。

[0045] 因此本发明的一个主题是一种水性组合物,该组合物包含：

[0046] - 至少一种可溶性凝胶化的阴离子淀粉,具有的电荷密度在 $-150 \mu \text{eq/g}$ 干物质和 $-6000 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间,优选在 -200 和 $-6000 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间,以及

[0047] - 至少一种阴离子或非离子不可溶性淀粉,

[0048] 所述组合物具有的淀粉干物质的总含量为大于 10%、优选在 15%和 70%之间。

[0049] 该组合物的淀粉干物质的总含量优选是在 21%和 65%之间,特别地在 25%和 55%之间。

[0050] 本发明的另一个主题是一种水性组合物,该组合物包含至少一种琥珀酰化的可溶性凝胶化的阴离子淀粉,具有的电荷密度(优选由这些琥珀酰基提供)在 $-150 \mu \text{eq/g}$ 干物质和 $-6000 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间、优选在 $-200 \mu \text{eq/g}$ 干物质和 $-6000 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间,所述组合物具有的淀粉干物质的总含量为大于 10%、优选在 15%和 70%之间。

[0051] 如此高的干物质含量是通过这些可溶性阴离子淀粉的分子量的减小、特别是通过酶的水解(尤其是用 α -淀粉酶进行)得到的。

[0052] 该阴离子或非离子不可溶性淀粉总体而言是一种未凝胶化的淀粉或者是一种部分溶胀的淀粉。它优选是一种不可溶性阴离子淀粉。

[0053] 基于这些规则的加工使之有可能非常容易地超过 10%或者甚至 15%的干物质。这些干物质含量常常是 21%、25%或更大,这允许了令人满意的商业化条件。在某些情况下它们可以实现范围高达 65%、或甚至 70%的值,尤其是通过法国专利申请 FR 2 898 897 中所描述的增溶技术。

[0054] 本发明的这些组合物的、在室温下可溶于水的淀粉可以通过热和/或化学增溶作用、和/或通过得到足够的取代度而获得。

[0055] 本申请人已经观察到用相对小的量的不可溶性阴离子淀粉有可能获得本发明的稳定且可泵送的淀粉水性组合物。确切地说,一旦未凝胶化的或部分溶胀的不可溶的阴离子淀粉的部分代表了该可溶性凝胶化的阴离子淀粉以及该阴离子或非离子的、未凝胶化的或部分溶胀的、不可溶性淀粉的总和的总重量(基于干/干基重)的至少 1%,即获得具有足够稳定性的组合物。

[0056] 有时有利的是使用更高比例的不可溶性淀粉,特别是至少等于淀粉的总重量的 10%并且最大等于 60%(基于干/干基重)。至少等于淀粉总重量的 25%并且最大等于 55%的比例(基于干/干基重)经常使之有可能尽可能最好地满足设定的要求。

[0057] 在本发明的这些水性组合物中使用的这些可溶性以及不可溶性淀粉可以衍生自谷物淀粉,尤其是小麦和玉米淀粉,包括衍生自富含直链淀粉或支链淀粉的品种;衍生自块茎淀粉诸如马铃薯和木薯淀粉;或衍生自豆类淀粉如豌豆或羽扇豆淀粉的那些。

[0058] 当然有可能使用不同来源的淀粉的混合物。

[0059] 在本发明的这些组合物的一个优选实施方案中,该可溶性阴离子淀粉以及该不可溶性淀粉(当它也是一种阴离子淀粉时)带有相同的阴离子取代基。这些取代基优选是通过用琥珀酸酐将这些羟基基团进行酯化而附着的琥珀酰基。

[0060] 在本发明中使用的这些可溶性阴离子淀粉优选具有的负电荷密度在 -250 和 $-5500 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间、优选在 -400 和 $-5000 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间、更优选仍在 -450 和 $-4500 \mu \text{eq/g}$ 干物质之间。

[0061] 当在 25°C 和 20rpm 下测量的布氏粘度是在 200 和 $10000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间、优选在 250 和 $8000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间、并且特别是在 350 和 $7000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之间时,总体上认为本发明的这些水性组合物的初始粘度(贮存之前)从它们的设想的用途的观点来看是令人满意的,特别是用于制造纸张和板。

[0062] 本申请人还已经开发了一种新颖的高度有利的方法用于制备本发明的这些组合物的淀粉材料的可溶性部分。

[0063] 在试验进行过程中,本申请人实际上观察到,当用将从该酶去活步骤产生的阴离子淀粉溶液进行有效冷却的一个补充步骤来完成现有技术的方法时,通过用 α -淀粉酶对阴离子淀粉进行酶消化作用非常容易获得具有希望的电荷密度的淀粉。换言之,本申请人已经观察到通过将从该酶的热去活步骤中出来的可溶性阴离子淀粉的热的水性组合物进行冷却,例如借助一种热交换剂以将温度非常迅速地、仅仅在几分钟之内带至接近于室温的温度,有可能得到更高的电荷密度。

[0064] 因此,本发明的一个主题是一种用于制备根据本发明的一种组合物的方法,其特征在于它包括:

[0065] - 用一种 α -淀粉酶对一种阴离子淀粉进行酶处理的一个步骤,

[0066] - 通过在至少等于 130°C 的温度下对前一步骤中得到的组合物进行加热使该 α -淀粉酶去活的一个步骤;以及

[0067] - 对前一步骤中得到的组合物进行主动冷却的一个步骤,这在小于 10 分钟之内、优选在小于 5 分钟之内冷却至低于 50°C、优选低于 35°C 的温度。

[0068] 以上的消化、去活以及冷却步骤产生了本发明的组合物中的淀粉材料的可溶性阴离子部分。

[0069] 该热去活步骤优选是在一种“喷射蒸煮器”类型的装置中进行。

[0070] 的确,如通过以下实例 1 和 2 的比较所表明,对产生自该酶的热去活步骤的组合物进行缓慢冷却,例如通过热量经几十分钟的简单耗散,完全出人意料地产生了一种淀粉,该淀粉与具有快速冷却的最终步骤的一种等效方法相比具有大大更低的取代度和电荷密度。

[0071] 本发明的另一个主题是一种用于制备淀粉的水性组合物的方法,该方法包括:

[0072] - 使一种淀粉阴离子化的一个步骤,这优选是通过羧烷基化作用、特别是通过羧甲基化作用,或通过酯化作用、特别是通过琥珀酰化作用;

[0073] - 使一种阴离子淀粉凝胶化的一个步骤;以及

[0074] - 减小所述凝胶化的淀粉的分子量的一个步骤,这优选是通过酶消化、尤其是通过一种 α -淀粉酶,

[0075] 这些不同步骤是顺序地或同时地进行,优选是顺序地进行,并且该方法的特征为以下事实,即:它是在一个滚筒干燥机内进行。

[0076] 本发明的另一个主题是一种用于制备淀粉的水性组合物的方法,该方法包括:

[0077] - 将一种淀粉进行阴离子化的一个第一步骤,优选是通过羧烷基化作用、特别是通过羧甲基化作用,或通过酯化作用、特别是通过琥珀酰化作用;以及

[0078] - 将产生自该第一步骤的淀粉进行阴离子化的一个第二步骤,优选是通过羧烷基化作用、特别是通过羧甲基化作用,或通过酯化作用、特别是通过琥珀酰化作用,该第二步骤是在一个粘合剂相中进行。

[0079] 本发明的这些方法有利地是连续的方法。

[0080] 对于这些凝胶化的步骤,该反应器的温度优选是几乎不高于该淀粉的凝胶化温度。因此该反应器中的温度是随着所处理的淀粉的性质的变化而进行选择,以确保其在最好条件下的增溶作用。

[0081] 该加压蒸煮器,优选在该反应器的下游安装在线上,将具有完成该反应物的冷却状态以及附着、提供(通过热效应)更好的稳定性以及抑制该酶的作用。推荐的是以处于足够压力下的蒸汽来供应它。

[0082] 该装置(如法国专利申请 FR 2 898 897 中描述的)构成了一个解决方案,该方案完全适合于在本发明的背景之内设想的转化。它使之能够使用小量的不可溶性阴离子淀粉。

[0083] 在使用滚筒干燥机同时进行增溶作用、阴离子化作用以及分子量减小的方法中,有必要向该装置供应处于足够压力下的过热蒸汽,即至少等于 5bar、优选大于 7bar,以确保该淀粉性材料的增溶、并且在出口得到一个均匀的脱水的薄片。

[0084] 本申请人已经开发了该方法的另一个有利的变体,该变体使之能够得到高的取代度。该变体除以上描述的步骤之外,还包括在该粘合剂相中的一个补充的反应步骤,定义为“超级-阴离子化”。

[0085] 如此改进的用于得到本发明的水性阴离子组合物的方法,其特征在于它包括至少两个阴离子化阶段,即两个将一种或多种阴离子反应物附在该可溶性凝胶化的部分上的步骤,至少该第二个已经强制性地在该粘合剂相中发生。

[0086] 该方法不仅使之有可能得到高的取代度,而且提供了大的灵活性以及非常吸引人的总反应产率。

[0087] 本申请人在增加该粘合剂相中改性的数目上未遇到任何障碍,因此给出了得到最高电荷密度的方法。

[0088] 本申请人因此认为,完全有可能根据以上描述的提议来解决与制备一种稳定且高性能的水性阴离子组合物相关的技术问题。

[0089] 本发明的这些水性组合物作为“体积”佐剂在造纸过程中添加到该纤维悬浮物中是特别有利的,诸如保留剂类、排水剂类和/或旨在用于改进这些纸张的物理特性的试剂。

[0090] 使用一种根据本发明的组合物是有益的,尤其是因为使用一种高分子量的阴离子或非离子不可溶性淀粉并且获得最好的物理特性的可能性。

[0091] 根据本发明的组合物,作为增充剂,可以在该回路的任何一点被引入该纤维悬浮物中,从在碎浆机中的冲浆直到流浆盒,不排除任何能够参与其中的装置,尤其是该纸浆罐以及这些这些盒。

[0092] 使用根据本发明的这些组合物在造纸机器的湿部也是有利的,通过任何适当的技术,例如像喷雾。

[0093] 此外,已经观察到根据本发明的组合物可以包括在制备上胶剂组合物中,尤其是用于得到旨在用于在中性介质中给纸张上胶的乳液,和/或制备含至少一种选自光增亮剂类、染料类以及合成的聚合物类的试剂的组合物中。

[0094] 尽管减小这些阴离子淀粉的分子量可以通过本领域中普通技术人员已知的任何方法获得,尤其是通过酸水解以及氧化(通常是受控的氧化作用),或者通过干法焙烧(糊精),但是还有可能设想到热手段(本领域的普通技术人员已知的,名为热湿处理(HMT)或退火)、热化学手段、机械手段或者化学手段。

[0095] 可以结合其他的改性,例如通过非离子取代基如环氧丙烷、或者通过产生两性淀粉的阳离子反应物。在后一种情况下,不言而喻的是该淀粉必须整体上仍是阴离子性的。

[0096] 这些阴离子或非离子的、未凝胶化的或部分溶胀的不可溶性淀粉还在该阴离子改性之前、期间或之后经受多个补充的改性。它们可以经受化学操作,诸如氧化、酸水解或醚化,热、热机械或热化学操作,特别是干法焙烧。

[0097] 还可以设想对该不可溶的部分利用衍生自本领域普通技术人员已知的任何交联操作的阴离子或非离子淀粉。

[0098] 本发明的这些组合物还可以包含其他的添加剂,例如:

[0099] - 增稠剂类和/或助悬剂类,诸如黄原胶(其用途描述于国际专利申请 WO 84/04315 中)、藻酸盐类、琼脂、胞外多糖胶、梧桐胶、阿拉伯树胶、角豆树胶、瓜尔胶、黄蓍树胶、角叉菜聚糖类或半乳糖甘露聚糖类;

[0100] - 改性或未改性的、粉化或微粉化的纤维素类,如半纤维素类以及纤维素醚类,例如羧甲基纤维素类、羟乙基纤维素类、羟丙基纤维素类以及衍生物;

[0101] - 不同的填充剂类,处于粉末、纳米颗粒或纳米纤维的形式,诸如粘土、硅酸盐类、硅铝酸盐类或特别是其他的金属的衍生物。

[0102] 有利的效果,尤其是在稳定性方面,可以通过本发明的这些组合物中碱性试剂的存在而获得。

[0103] 与生产根据本发明的组合物以及造纸相关的本发明的必不可少的方面,将借助于以下绝非限制性的实例以更详细的方式进行说明。

[0104] 还应该记住的是,根据本发明的这些组合物可以是值得关注的用于制造纸张上胶组合物或者含至少一种纸张最终处理剂(尤其是选自光增亮剂类、染料类以及合成的聚合物类)的组合物。

[0105] 它们还能够被用于造纸及非造纸工业的废水处理、以及旨在用于人或动物消费的发酵及非发酵的饮料和水类产品中。

[0106] 同样地,它们可以有利地包括在制造化妆品产品类、不同的化学品类中,例如家务及清洁产品类、洗涤剂类、金属处理剂类等。

[0107] 它们还可以用于制造粘合剂组合物,特别是旨在用于粘合纤维素材料类,例如像波纹板,用于皮革及纺织品处理,尤其是编织的、针织的或通过一种湿、干或熔融途径获得的“薄纸”型纺织品。

[0108] 它们还能够有用地参与制造复合的或非复合的产品,这些产品是用于木材工业(尤其是压制木和胶合板)、建筑业(尤其是水泥、混凝土、砖或贴砖)、玻璃工业(尤其是纤维及衍生物)、陶瓷工业,用于提取矿石或矿物材料的不同的分离,用于油的提取或者用于以下团聚作用,例如煤、炭或砂(尤其是铸造砂)的团聚。

具体实施方式

[0109] 实例 1:

[0110] 本实例描述了根据现有技术制备一种阴离子淀粉组合物。

[0111] 将通过文献中描述的常规方法获得的凝胶化的阴离子淀粉性材料(琥珀酰化的马铃薯淀粉,具有 0.07 的取代度(DS))的一个胶体溶液以 9%干物质(DM)的浓度溶解于水中。得到的水性组合物具有在 25℃和 20rpm 下测量的 8000mPa.s 的布氏粘度。所述粘度非常迅速地改变。在贮存 48 小时之后,它不再能被测量。

[0112] 以具有 17% DM 的乳状物的形式制备,将它供应给了一个连续性反应器,该反应器还接收了相对于商业淀粉按体积计 0.6% 的一种 α -淀粉酶 (Fungamyl 800L-Novozymes)。该凝胶化步骤的温度为 60°C,平均停留时间为 20 分钟。

[0113] 通过将该酶通入 130°C 下的一个喷射蒸煮器而将其抑制 (热去活)。

[0114] 得到的水性淀粉溶液具有 11% 的 DM 并且具有 1030mPa.s 的粘度。转化的淀粉性材料在 Mutek 公司出售的“流动电流检测仪”装置上测量时展示了 $-133 \mu \text{eq/g}$ 干物质 (SCD) 的电荷密度以及 0.023 的取代度。

[0115] 实例 2:

[0116] 重复以上过程,除了在通过 130°C 温度下的加热抑制该酶之后,将得到的水溶液通入一个热交换器以将该胶体溶液尽可能迅速地冷却至低于 35°C 的温度。

[0117] 这个有效且迅速的补充冷却步骤的实施使之有可能 (在其他方面所有的反应条件是等同的) 产生高得多的反应产率。确切地说,得到的产物具有 $-420 \mu \text{eq/g}$ 干物质的电荷密度,即与实例 1 制备的阴离子淀粉相比高三 (3) 倍多的离子电荷。它的 DS 为 0.063 ($\times 2.7$)。

[0118] 包括一个迅速冷却步骤的新颖的方法表现地显著更好。

[0119] 实例 3:

[0120] 在此,该效果通过一个第二阴离子化反应得到了说明,该反应是以与来自第一步骤的相同的一种取代反应物、在一种首先在现有技术条件下被转化的基质淀粉上 (在这种情况下是在实例 1 中得到的产物上) 进行。

[0121] 将实例 1 中得到的必要量的胶体溶液转移到装配有一个 pH 控制回路的反应器中。将该氧化还原介质调节至中性,然后使用浓度为 3.5% 的氢氧化钠溶液将 pH 调节至 8.5,并且将该反应介质保持在 pH 控制下。

[0122] 在 pH 控制为 8.5 下经一小时加入相对于该干淀粉按干重计 5% 的琥珀酸酐。在添加结束时,在中和至 pH6 之前,将该反应放置 30 分钟。

[0123] 得到的产物具有的电荷密度为 $-495 \mu \text{eq/g}$ 干物质并且 DS 为 0.08。

[0124] 实例 4:

[0125] 重复实例 3 的过程,修改琥珀酸酐的量以及用来引入所必要的时间,即经 2 小时加入 10%。得到的产物具有的电荷密度为 $-907 \mu \text{eq/g}$ 干物质并且 DS 为 0.13。

[0126] 实例 5:

[0127] 以逐渐增高的量的琥珀酸酐对通过实例 2 中描述的方法得到的一种阴离子淀粉进行补充的阴离子化步骤。

[0128] 因此,将所具有的 DS 为 0.05 并且电荷密度为 $-400 \mu \text{eq/g}$ 干物质的一种阴离子淀粉与以下各项进行反应:

[0129] -19% (基于干 / 干基重)、经 3 小时 30 分钟 (实例 5),或者

[0130] -55% (基于干 / 干基重)、经 10 小时 (实例 6),或者

[0131] -150% (基于干 / 干基重)、经 25 小时 (实例 7)。

[0132] 分析产生了以下结果 (在此以与实例 3 和 4 中得到的那些相比较而呈现):

[0133]

	基质淀粉 1 SCD = -135 $\mu\text{eq/g}$ DS = 0.023		基质淀粉 2 SCD = -400 $\mu\text{eq/g}$ DS = 0.05		
琥珀酸酐 (%, 基于干/干基重)	5 (实例 3)	10 (实例 4)	19 (实例 5)	55 (实例 6)	150 (实例 7)
电荷密度 (SCD)	-495	-907	-1500	-3500	-4240
DS	0.08	0.13	0.29	0.74	1.80

[0134] 两次按顺序的改性使之有可能实现非常宽范围的 DS 值以及电荷密度。

[0135] 注意到了使用实例 2 中的程序 (具有快速的冷却) 允许了该反应物在粘合剂相中的优异附着, 在环境和生态学方面这给予它不可否认的优点。

[0136] 实例 6:

[0137] 本实例说明了一种淀粉性材料在一个滚筒干燥机中的阴离子化反应。

[0138] 在该滚筒干燥机的进料室中, 制备了含 30% 的干物质的一种马铃薯淀粉的乳状物, 并且加入了相对于该干的马铃薯淀粉为 21% 的干一氯乙酸钠。

[0139] 该滚筒干燥机 (经 10bar 的蒸汽加热) 以如此制备的混合物进料, 这是通过在通向该滚筒的进口之前, 在线提供相对于一氯乙酸钠的化学计算量的氢氧化钠。该反应在该滚筒中发生。它伴随着充分的脱水, 产生一个薄片, 然后将该薄片进行粉碎。将经过粉碎的产品分散在具有 10TH (法国硬度)、含 10% 的干物质的水中, 搅拌 30 分钟。

[0140] 该溶液具有在 25°C 和 100rpm 下、在布氏粘度计上测量的 6500mPa.s 的粘度。

[0141] 电荷密度为 -1305 $\mu\text{eq/g}$ 干物质, DS 为 0.24。

[0142] 实例 7:

[0143] 该实施方式在所有方面与实例 6 中的相同。仅仅一氯乙酸钠和氢氧化钠的量值被加倍, 马铃薯淀粉乳因此接收 42% (基于干 / 干基重) 的一氯乙酸钠。在与前一相同的条件下被分散在水中的产物具有 5100mPa.s 的布氏粘度。

[0144] 其电荷密度为 -1769 $\mu\text{eq/g}$ 干物质并且 DS 为 0.39。

[0145] 实例 8:

[0146] 本实例说明了一种二羧酸阴离子胶料的制备。经 40 分钟向具有 35% 的 DM、pH 控制为 2 (盐酸) 下放置的一种马铃薯淀粉乳中引入 30% 的处于 pH 为 2 的溶液形式的高碘酸钠。然后将该反应维持一小时。

[0147] 用稀释的氢氧化钠将该混合物中和至 pH 8。在将该产物转换成在 15% 的 DM、5°C 并在 pH 5.0 下的悬浮物之前, 将其过滤并洗涤。使用稀释的氢氧化钠控制在该 pH 时, 加入 10% 的过氧化氢水溶液、然后在 2 小时内加入 27% 的亚氯酸钠。

[0148] 该反应进行 18 小时后通过在 pH 10 时用氢氧化钠中和而停止。过滤并且洗涤。将它放回含 10% DM 的乳状物中, 将 pH 调节至 6 并且进行加热直到得到均匀的胶料。

[0149] 该产物具有的电荷密度为 -1980 $\mu\text{eq/g}$ 干物质。

[0150] 实例 9：

[0151] 使一种马铃薯淀粉琥珀酰化以具有 3.5% 的酯指数。然后它在一个反应器中（其温度设定在 63℃）经 20 分钟经受一个酶的转化（Fungamyl1800L， α -淀粉酶）。该溶液（含 14.95% DM）具有的布氏粘度（在 25℃ 下测量）在 20rpm 下为 1550mPa.s 左右并且在 100rpm 下为 1200mPa.s。电荷密度为 -249.7 μ eq/g 干物质。

[0152] 从该新鲜溶液中，撤走几个每个 500g 的样品（即，74.75g 的干产品），向其加入（同时在 450rpm 下进行搅拌）不同量的粉化的马来-磺化的（maleo-sulfonated）玉米淀粉，其电荷密度为 -594.4 μ eq/g 干物质。在环境温度下是不可溶的，它包含 10% 左右的结构水。

[0153] 重复试验 2，分别加入 0.05%（试验 2a）以及 0.1%（2b）的粉化的黄原胶。一星期后，然后一个月后，观察到一种任意的沉降，表达为：

[0154] $SI(\text{指数}) = 100 - (\text{沉积物高度} / \text{总高度}) \times 100$

[0155] 还测量了布氏粘度。这些结果在下表中示出：

[0156]

琥珀酰化的 淀粉 溶液	粉化的马来-磺化的 玉米淀粉	20 rpm 时的布氏粘度 (mPa.s)			SI (%) 沉降指数	
		T = 0	7 天	30 天		
500 克	25 克 (1)	3000	3800	3700	7	7
500 克	50 克 (2)	4300	5200	3500	7	14
500 克	50 克 (2a)	4500	6500	6000	3	3
500 克	50 克 (2b)	4000	6000	5500	1	1
500 克	75 克	6600	4500	3500	13	14
500 克	100 克	10 000	12 500	8500	0	0

[0157] 对于在 25、50 和 75g（即相对于总的干淀粉分别为 24%、37.6% 和 47.45% 的粉化的阴离子淀粉）下进行的试验，存在沉降。对于 100g（基于干 / 干基重，总量的 54.63%），该问题得到解决。这一结果的获得以粘度的实质性增大为代价。

[0158] 黄原胶，每 50g 不可溶性阴离子玉米淀粉，显著改进了稳定性。

[0159] 实例 10：

[0160] 以每 500g 阴离子淀粉含 75g 马来-磺化的玉米淀粉的类似组合物进行的其他试验，使之有可能充分理解经过 3 周贮存温度（5℃ 和 35℃）对在 20rpm 下测量的布氏粘度的影响

[0161]

	20 rpm 下的布氏粘度 (mPa.s)				
	初始	24 小时	1 周	2 周	3 周
3 - 5°C 试验	1400	2400	2500	2500	2400
3 - 35°C 试验		800	750	750	650

[0162] 试验 2, 含 50g 马来 - 磺化的玉米淀粉, 表明加入一种助悬剂诸如黄原胶是令人希望的。每 500g 处于 14% DM 的溶液 75g 粉末的一个比例提供了在低或高的贮存温度下显著的稳定性。

[0163] 实例 11:

[0164] 相对于和现有技术对应的阴离子淀粉的实施, 对根据本发明的两种组合物进行了评估, 结合了一种阳离子淀粉和 / 或一种聚合氯化铝 (PAC)。

[0165] 更确切地说, 试验 PVP1 (空白) 仅包括 PAC, 而试验 PVP2 包含阳离子淀粉 (HI-CAT 5163AM) 以及 PAC。

[0166] 试验 PVP3 和 PVP4 是根据欧洲专利 EP 0 282 415, 该专利提供了阳离子淀粉 (1% 干物质) 以及阴离子淀粉 (0.2% 干物质) 在溶液中的单独的、但同时的加入 (称为“DUALE”技术)。

[0167] 使用了同样的聚合氯化铝 (0.2% 干物质)。试验 PVP3 涉及一种琥珀酰化的阴离子玉米淀粉, 并且试验 PVP4 涉及一种马来 - 磺化的淀粉。

[0168] PVC 以及“DUALE”技术的使用, 单独地或组合地, 代表了现有技术。向其中添加一个试验, 与试验 PVP3 和 PVP4 不同之处仅在于以下事实: 来自试验 PVP4 的马来 - 磺化的阴离子淀粉是以不可溶的状态被引入纸浆中 (试验 PVP4a)。

[0169] 根据本发明的这些组合物 (试验 PVP5 和 PVP6) 对应于实例 9 的制品 2a 和 2b 它们的干物质分别为 20.5% 和 20.1%。它们的电荷密度是可比较的并且接近 $-275 \mu \text{eq/g}$ 干物质。

[0170] 这些比较是在复制该机器操作的试验性造纸回路上进行。规则的撤出给出了主要的数据, 诸如总保留量以及对于在网下的水测量的 COD。

[0171] 将手抄纸进行拉延 (对于物理特性的最佳评估, 200g/m^2) 允许进行常规的测量, 如内聚力 (Scott Bond), 一种代表性的物理测量法, 以及灰份 (在 450°C)。

[0172] 纸浆是来自 100% 再循环的废纸。对阳离子聚合物几乎不能接受, 它具有近似 $4000 \mu \text{S/cm}$ 的电导率以及接近 7 的 pH。

[0173] 根据所定义的顺序并且以这一次序加入: 相对于该干纸浆 1% 的阳离子淀粉 (HI-CAT 5163AM)、然后 0.2% 的干的阴离子淀粉、以及 0.2% 干重的聚合氯化铝 (PAC 18)。

[0174]

试验		COD (mg/l)	总保留 量 (%) :	Scott Bond (J/m ²)	灰份 (%)
PVP1	空白 (PAC)	842	90.9	423	5.54

PVP2	阳离子的 +PAC	782	92.8	436	6.63
PVP3	+ 琥珀酰化的	834	91.8	454	6.47
PVP4	+ 马来 - 磺化的 (sol.)	768	92.5	444	6.69
PVP4a	+ 马来 - 磺化的 (ins.)	870	90.8	448	6.21
PVP5	500/50/0.05%	772	92.8	495	6.60
PVP6	500/50/0.1%	642	93.7	480	6.80

[0175] 最吸引人的解释包括将现有技术代表的最好结果（即试验 PVP4 的那些）与用本发明的这些组合物得到的那些（PVP5 和 PVP6）进行比较。

[0176] - 试验 PVP4 和 PVP5 的结果在 COD、保留量以及灰份方面是相同水平的。在另一方面，同时，根据本发明的组合物在内聚力方面提供了大于 10% 的优势，这是显著的。这种增加可以（至少部分地）归因于本发明提供的加入高分子量不可溶性阴离子淀粉的可能性。

[0177] - 除此之外，试验 PVP6 提供了（与试验 PVP4 比较）对于稍微更高的灰份含量（+3%）在 COD（-16.4%）、保留量（+1.2 点）、内聚力（+8.1%）方面显著的节约。

[0178] 本领域的普通技术人员最普遍地知道，诸如保留量以及灰份这些特征以与内聚力相反的方式改变。他将必定强调所呈现的这些结果的优点、以及还有在化学需氧量（COD）上的降低的优点。

[0179] 实例 12：

[0180] 将根据本发明用于实例 11 的试验 PVP6 的组合物与根据本发明产生自实例 9 中的胶体溶液 2 的另一种组合物进行比较，在该另一种组合物上根据实例 3 所描述的步骤进行了称之为“过 - 阴离子化”反应的第二反应。

[0181] 该组合物（试验 PVP7 的主题）与第一种的不同之处在于它使用了 75g 的粉末而不是 59g，还接收了 0.1% 的黄原胶。它具有 29.1% DM 并且具有 $-539.2 \mu \text{eq/g}$ 干物质的电荷密度。

[0182] 向与实例 11 中的相似的废纸纸浆中，按照所定义的顺序并且以这一次序，加入 0.4% 的根据本发明的阴离子组合物（认为基于干重）、0.8% 的阳离子淀粉（HI-CAT 5163AM）、以及 0.2% 干物质的聚合氯化铝（PAC18）（认为相对于该干纸浆）。

[0183] 操作与实例 11 中所描述的那些相同，尤其是关于对 200g/m^2 的所希望的克重。

[0184]

		COD (mg/l)	总保留量 (%) :	Scott Bond (J/m ²)	灰份 (%)
PVP6	500/50/1%	724	93.5	479	6.73

PVP7	500/75/1%	670	94.7	518	6.83
------	-----------	-----	------	-----	------

[0185] 对于稍微更高的灰份含量 (+1.5%), 因为阴离子改性 (PVP7) 含一种“过-阴离子化的淀粉”的组合物, 在与产生自单一转化的阴离子淀粉 (PVP6) 比较时, 对于减小了 7.5% 的 COD, 给出了得到实质性改进的保留量 (+1.2 点) 以及内聚力 (+8%)。

[0186] 通过强调在所使用的全部指标上实现的增益, 有可能以与实例 11 相同的方式得出结论。

[0187] 可以合情合理地假定并预期到, 实例 11 和 12 中观察到的积极效果可以被组合。

[0188] 最后, 应该强调的是在此实现的干物质 (非常接近于 30% 而并非必须利用本发明所提供的全部的可能性) 具有一种不可否认的商业优势。