



NEDVES SZILÁRDSÁG NÖVELŐ ADALÉKKÉNT HASZNÁLHATÓ ALDEHIDET TARTALMAZÓ POLIMEREK

Kivonat

A találmány tárgya olyan vízoldható vagy vízben diszpergálható biopolimer alkalmazása nedves szilárdság javító adalékként, ahol a polimer molekulatömege legalább 800, ismétlődő egységenként 0,25-2,25 aldehydcsoportot, és/vagy molekulánként legalább 5 aldehydcsoportot tartalmaz, ahol az aldehydcsoportok az ismétlődő monoszacharid egységekben jelenlévő dihidroxi⁷etilén és/vagy hidroximetil részek oxidációjának a terméke, és amely legalább molekulánként egy anionos csoportot tartalmaz, ahol az aldehydcsoportok és az anionos csoportok aránya nagyobb, mint 0,75:1.

A találmány a polimer új kationos származékait is magában foglalja.

dr. Székely Éva

2

jell. 2020

27old + 6old = 33old

NEDVES SZILÁRDSÁG NÖVELŐ ADALÉKKÉNT HASZNÁLHATÓ ALDEHIDET TARTALMAZÓ POLIMEREK

A találmány többfunkciós aldehid tartalmú polimerek alkalmazására vonatkozik, a papír és szövetek, továbbá nem-szövött anyagok nedves szilárdságának ideiglenes növelésére.

A nedves szilárdság fontos tényező a papír és szövet termékek, valamint a nem-szövött termékek esetében. Ezeknek a termékeknek a nedves szilárdsága nedves szilárdság növelő adalékok alkalmazásával növelhető. A papíriparban a legelterjedtebben alkalmazott nedves szilárdság növelő adalék a melamin-formaldehid és a karbamid-formaldehid. Az a tendencia azonban, hogy egyre kevésbé alkalmazzák ezeket az olaj alapú vegyi anyagokat, mivel ezek nem újrahasznosíthatók és kicsi a biodegradálhatóságuk. Széleskörűen alkalmazzák a karboximetil-cellulózt (CMC) PAE-vel (poliaminoamid-epiklórhidrin) kombinálva nedves szilárdság növelő szerként [lásd TAPPI Journal, 78, 90 (1995)]. A CMC azonban szintén részben olaj alapú anyagoktól (monoklórecetsav) függ, valamint meglehetősen drága anyag.

Az oxidált cellulózoknak az az előnye, hogy csak újrahasznosítható nyersanyagokból hozzáférhetők, és va-



lószerűleg kevésbé drágák, mint a CMC, ugyanakkor tulajdonságaik a CMC tulajdonságaihoz hasonlóak. A cellulóz oxidációját azonban gátolja a cellulóz alacsony oldhatósága, emiatt ugyanis az oxidálószer számára nem teljesen elérhető.

Ismert, hogy az aldehidcsoportok alkalmasak a cellulóz rostok összekapcsolására, így módon javítva a rostok nedves szilárdságát. Javasoltak már dialdehyd keményítőt [lásd TAPPI, 57 81 (1974); és TAPPI 45, 750 (1962)], dialdehyd guart és hasonlókat [lásd WO 97/36054] papír nedves szilárdságának növelésére szolgáló adalékként. Az US 3 087 852 és US 4 001 032 számú szabadalmi leírásokban kationos dialdehyd keményítőt ismertetnek, amelyet úgy állítanak elő, hogy dialdehyd keményítőt betain-hidraziddal reagáltatnak. A kapott terméket papír szilárdságának növelésére szolgáló adalékként használják.

Az US 5 935 383 számú szabadalmi leírás anionos vegyületek, például szulfatált etil-amino-halotriazinok alkalmazását ismerteti abból a célból, hogy cellulóz felületen további anionos helyeket hozzanak létre, amelyek képesek nagy mennyiségű kationos nedves szilárdság növelő adalékok, például PAE gyanta cellulózon történő megkötésére.

A WO 99/23117 és WO 23240 számú bejelentésben cellulóz, illetve keményítő oxidációját ismertetik TEMPO-val és oxidatív enzimmel (lakkáz), valamint oxigénnel 4-9 közötti pH-nál, amellyel kevés karbaldehyd és karboxil-



csoportokat tartalmazó termékeket állítanak elő.

Az US 3 553 193 számú szabadalmi leírásban keményítő oxidálását ismertetik bromittal vagy hipobromittal, amellyel az oxidáció körülményeitől függően különböző mennyiségű karbonil- (keto) és karboxilcsoportokat kapnak úgy, hogy a karbonil/karboxil arány 2:1 és 8:1 közötti. Azt állítják, hogy az oxidáció termékei papírszilárdság növelő adalékként alkalmazhatók. A feltételezések szerint a keményítő nátrium-hipoklorittal történő oxidációja először ketocsoportokat eredményez. Az oxidáció egy későbbi stádiumában aldehidcsoportok képződhetnek. A feltételezett mechanizmus szerint azonban [lásd Whistler, J. Am. Chem. Soc., 79, 6460 (1957)], [lásd ugyancsak Floor, Delft University of Technology (1989) doktori értekezését] egy diketocsoport keletkezik, amely OH-csoport hatására bomlik és oxidálódik. Feltételezhető, hogy a hipobromit analóg módon reagál. Egy közelmúltban megjelent publikáció [lásd Deary and Davies in Carbohydr. Research 309, 17-29 (1998)] a brómmal végzett oxidálást vizsgálja, és megerősíti, hogy a brómmal történő oxidáció elsődleges termékei a ketocsoportok. A szerzők kísérleteket végeztek α -ciklodextrinekkel, és arra a következtetésre jutottak, hogy a ketoszármazék keletkezett. Aldehidek képződését nem mutatták ki. Torneport és munkatársai [Starch 42, 413-417 (1991)] és Salomonsson és munkatársai [Carbohydrate Res. 217 (1991)] ugyancsak azt állapítja meg, hogy ha keményítőt brómmal oxidálnak ($\text{Br}_2:\text{CH} = 1/40 - 1/1$) 7-es pH-nál, ak-

kor ketocsoportokat és karbonsavakat kapnak. Ismert, hogy nagyobb pH-nál nagyobb lesz a karboxilát tartalom.

Arra a felismerésre jutottunk, hogy többfunkciós polimerek, különösen biopolimerek, amelyek mind aldehidcsoportot, mind karboxilcsoportot és/vagy egyéb anionos csoportot tartalmaznak, ahol az aldehidcsoport és az anionos csoport aránya (amelyet a továbbiakban A/C arálynak nevezünk) legalább 0,75:1, előnyösen legalább 2:1, és lehet akár 15:1 is, előnyösen legfeljebb 10:1, rendkívül jól használhatók nedves szilárdság növelő adalékként. Ezekkel a polimerekkel kiválóan lehet helyettesíteni az ismert nedves szilárdság növelő anyagokat, például a karboximetil-cellulózt (CMC) és a dialdehyd keményítőt, mivel ezek ökológiai szempontból előnyösebbek (lebonthatók), jobb a vízdoldhatóságuk, ezért könnyebben reagálnak további reagensekkel, és javított a reakciókészségük.

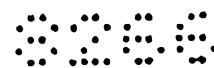
Az alkalmazható polimerek lehetnek szintetikusak, például akrilsav és akrolein kopolimer vagy maleinsav és maleinsav-monoaldehid kopolimer, megfelelően módosított polivinil-alkohol vagy megfelelően (aldehid-)szubsztituált poliakilsav vagy hasonló vegyületek, amelyek rendelkeznek a kívánt mennyiségű aldehidcsoporttal és a kívánt A/C aránnyal.

Előnyös azonban, ha a polimer egy biopolimer. A megfelelő biopolimerek közé tartoznak a (módosított) peptidek és fehérjék, proteoglikánok és különösen a poliszacharid típusú polimerek. A poliszacharidok közül pél-

daként az alábbiakat említhetjük: α -1,4-glükánok (a „keményítő család”, amely magában foglalja az amilózt, amilopektint, dextrineket és ciklodextrineket), α -1,6-glükánok (dextrán) és kevert α -glükánok, például a pullilán, a β -1,4-glükánok (cellulóz), β -1,3-glükánok (például a szkleroglükán és a kurdlán, xiloglükánok, glükomannánok és galaktomannánok (guar- és szentjánoskenyér gumi), egyéb gumik, így a heterogén gumik, például a xantán, gatti, karragenánok, alginátok, pektin, (arabino)xilánok (hemicellulóz), β -2,1- és β -2,6-fruktánok (inulin és leván) stb. A biopolimerek lehetnek szintetikusan módosított polimerek is.

Az aldehid és anionos, így karboxil- ($-\text{CO}_2\text{H}$), szulfo- ($-\text{SO}_3\text{H}$) vagy foszfono- ($-\text{PO}_3\text{H}_2$) -csoportok egyidejű jelenlétét különféle eljárásokkal érhetjük el. Ezek közé az eljárások közé tartoznak az alábbiak:

(1) az anionos csoportokat addícióval visszük be, majd ezután visszük be például oxidációval az aldehidcsoportokat; ennek során az anionos csoportokat, például a karboxilcsoportokat vagy egyéb sav csoportokat például karboxialkilezéssel, szulfatálással, szulfoalkilezéssel, foszfatálással vagy hasonló eljárással vihetjük be, vagy ezek jelen lehetnek olyan polimerekben, amelyekben a savcsoportokat már bioszintézissel bevitték, például ilyenek a karragenánokban lévő szulfátcsoportok; az aldehidcsoportokat például az 1,2-dihidroxietylén-csoportok (például amilyenek az 1,4- vagy 1,6-helyzetben kapcsolódó glükánok 2,3-helyzetében találhatók) oxidálásával



perjodát típusú oxidálószer alkalmazásával, vagy hidroximetil-csoportok (például amilyenek az 1,4- vagy 1,3-glükánok 6-helyzetében találhatók) részleges oxidálásával nitrogéntartalmú oxid (NO_x) oxidálószer alkalmazásával;

(2) a karboxilcsoportot hidroximetil-csoport oxidálásával visszük be, majd ezután visszük be az aldehidcsoportot az (1) pontban említett oxidációs lépéssel; ilyenkor a karboxil- vagyis anionos csoportokat a hidroximetil-csoportok oxidálásával visszük be, ilyenek például az 1,4- vagy 1,3-helyzetben kapcsolódó glükánok 6-helyzetében van, az oxidációt NO_x típusú oxidálószerrel végezhetjük, vagy a karboxilcsoport már jelen lehet a polimerben, amely például 6-karboxil-csoportot tartalmaz bioszintézist követően, kívánt esetben észtercsoportját is hidrolizálhatjuk, például pektinek, xantánok és alginátok esetében; az aldehidcsoportot ismét például az 1,2-dihidroxietilén-csoportok oxidációjával vagy további hidroximetil-csoportok részleges oxidációjával vihetjük be;

(3) hidroximetil-csoportok, például az 1,4- vagy 1,3-helyzetben kapcsolódó glükánok 6-helyzetében lévő hidroximetil-csoport szabályozott oxidációja, amelynek során részben aldehidcsoporttá alakítjuk, és a kapott aldehidcsoportoknak csak egy (kisebb) részét alakítjuk karboxilcsoporttá;

(4) az aldehidcsoportot például az 1,2-dihidroxietilén-csoportok oxidációjával visszük be (mint amilyen például az 1,4- vagy 1,6-kötéssel kapcsolódó glükánok-

ban van a 2,3-helyzetben), amely oxidációt perjodát típusú oxidálószerrel végzünk, majd a kapott aldehidcsoportot részlegesen tovább oxidáljuk karboxilcsoporttá különféle oxidálószerek, például klorit vagy bróm alkalmazásával;

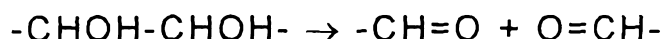
(5) (védett) aldehidcsoportokat (például furán-acetátokat) viszünk be éteresítéssel, például ahogy az az US 4 731 162 és US 4 741 804 számú szabadalmi leírásból ismert, majd ezután visszük be a karboximetil-csoportokat.

A fentiekben ismertetett reakciólépések részeinek további kombinációja is lehetséges.

A fentebb ismertetett egyes reakciólépések a szakirodalomból ismertek. A poliszacharidok karboximetilezése szintén széleskörűen elterjedt, és ezt általában úgy végzik, hogy nátrium-monoklóracetátot alkalmaznak lúgos közegben vagy hidroxialkilezést végeznek (például etilén-oxiddal), majd a kapott terméket katalitikusan oxidálják. Egyéb karboxialkilezést, például karboxietilezést úgy végezhetünk, hogy akrilamidot adagolunk bázissal katalizált addíciós reakcióban, majd hidrolízist végzünk, vagy borostyánkősav- vagy maleinsav- vagy egyén anhidridet adagolunk. Szulfát- és szulfocsoportokat kénsavszármazékokkal, például klórszulfonsavval vagy vinilszulfonsavval vagy taurin analógokkal végzett reakcióval vihetünk be. Foszforilezést foszforsavval vagy származékaival vagy halogénalkil-foszfonsavakkal végzett reakcióval végezhetünk.

Ugyancsak széleskörűen elterjedt a poliszacharidok

ismétlődő egységében lévő 1,2-dihidroxietylén-csoportok oxidációja, ezt például perjodáttal vagy hasonló polioxi-anionokkal végezhetjük, a reakció során a szén-szén kötés felhasad, az 1. reakcióvázlat



szerint, így tehát a gyűrűs anhidromonoszacharid egység felnyílik. Az ilyen termékeket általában „dialdehyd-szénhidrátok”-nak nevezik, ilyenek például a dialdehyd keményítő (DAS) vagy a dialdehyd-inulin (DAI).

Ezeknek a dialdehyd-szénhidrátoknak a további részleges oxidációját elvégezhetjük például nátrium-klorittal adott esetben hidrogén-peroxiddal együtt, ahol a kloritnak a dialdehyd termékhez viszonyított moláris mennyisége határozza meg a végtermék karboxil tartalmát.

A dialdehyd-szénhidrátok tovább oxidálására részlegesen és szabályozott módon egy különösen előnyös eljárást ismertetnek a PCT/NL99/00673 számú (WO 00/26257 számú 2000. május 11-én közrebocsátott) szabadalmi leírásban, ahol a dialdehyd terméket katalitikus mennyiségű halogénnel, például klórral, jóddal vagy különösen brómmal reagáltatják. A halogént in situ regenerálják oxidálószerrel történő oxidációval. A molekuláris halogén (re)generálásához nátrium-hipokloritot is lehet alkalmazni, de előnyösek a persavak. A katalitikus mennyiségű molekuláris halogén lehet 0,2-40, előnyösen 1-10 mól% a persav mennyiségéhez viszonyítva. A persav lehet bármely peralkánsav, például perecetsav, perpro-

pionsav, perlaurinsav és hasonló, vagy lehet helyettesített peralkánsav, például peroxi-trifluorecetsav vagy adott esetben szubsztituált aromás persav, például perbenzoesav vagy m-klórperbenzoesav, vagy lehet szervetlen persav, például perbórsav vagy perkénsav. Az oxidálószer (például persav) dialdehyd vegyülethez viszonyított, molekulában kifejezett mennyisége határozza meg a végtermék karboxil tartalmát.

Ez az eljárás azon kívül, hogy csökkenti a képződő halogenid mennyiségét, előnyös hatású a részlegesen oxidált termékek tulajdonságaira is, különösen abból a szempontból, hogy szabályosabban oszlanak el a karboxid- és az aldehydcsoportok. Ezen kívül ez az eljárás olcsóbb is, mint a nátrium-klorittal hidrogén-peroxid jelenlétében végzett oxidáció, továbbá kevesebb halogenid melléktermék is képződik.

A hidroximetil-csoportok (vagyis primer hidroxilcsoportok) aldehyddé és/vagy karboxilcsoporttá történő szelektív oxidációja már évek óta ismert. Az ilyen típusú oxidációkhoz oxidálószerként ismert módon nitrogéntartalmú oxidokat, például nitrogén-dioxidot vagy dinitrogéntetroxidot vagy nitrit/nitrát elegyet alkalmaznak, lásd például az alábbi irodalmi helyeket: US 3 364 200 és NL 93.01172 számú szabadalmi leírás és Painter, Carbohydrate Research 55, 950193 (1977) és ugyanott 140, 61-68 (1985). Ezt az oxidációt apoláros, például halogénezett oldószerben vagy vizes oldószerben, például foszfor-savban végezhetjük.



A hidroximetil-csoportok szelektív oxidációjához előnyös reagensek a nitroxil-származékok, például a TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxi) és a rokon vegyületek, így a 2,2,5,5-tetrametilpirrolidin-N-oxil-, 2,2,5,5-tetrametilimidazolin-N-oxil- és 4-hidroxi-TEMPO és származékai, például a 4-foszfonooxi-, 4-acetoxi-, 4-benzoiloxi-, 4-oxo-, 4-amino-, 4-acetamino-, 4-maleimido-, 4-izotiocianáto-, 4-ciano- és 4-karboxi-TEMPO. A TEMPO-t ezekben a reakciókban katalizátorként alkalmazzuk (például a végső oxidálószerhez viszonyított 0,1-25 mól%ban) egy végső oxidálószer, például hipoklorit vagy hidrogén-peroxid jelenlétében. A TEMPO-val végzett oxidációt például a WO 95/07303 számon közzétett szabadalmi leírásban írták le. További intermediér oxidálószereket is alkalmazhatunk, például fém-komplexeket (lásd PCT/NL00/00118 = WO 00/50388), enzimeket, például lakkázt vagy peroxidázt (lásd WO 99/23240 és WO 99/23117 és PCT/NL00/00117 = WO 00/50621). A fém-komplexelek közül példaként megemlíthetjük az átmeneti fémek, például a mangán, vas, kobalt, nikkel, réz, vanádium vagy ruténium komplexképzőszerekkel, különösen nitrogéntartalmú vegyülettel, például bipiridil, trimetil-triazonán vagy más poli(tercier amin) vagy (poli)hisztidin vegyülettel alkotott komplexeit; ezeket a fém-komplexeket a kívánt aldehid- vagy karboxilcsoportok számához viszonyítva 1-25 mól% mennyiségben alkalmazhatjuk. A TEMPO-val közvetített oxidációs folyamatokban a tényleges oxidáló anyag feltételezések szerint a nitrozónium



ion. Az A/C arányt a megfelelő körülmények megválasztásával szabályozhatjuk: az aldehid képződést segítjük elő alacsony hőmérsékleten 0-20 °C között és viszonylag alacsony pH-értéknél (3 és 7 között) oly módon, ha az oxidálószer szabályozottan adagoljuk és/vagy kis mennyiségben adagoljuk.

Az ily módon előállított termékben az anionos csoport lehet szabad karboxil-, szulfo- vagy foszfono-csoport (sav forma) vagy lehet só formában, például ellenionként nátriummal, káliummal, ammóniummal vagy szubsztituált ammónium ionnal alkotott só formájában. Az aldehid- és savtartalmú termékben legalább öt aldehidcsoport, különösen legalább tíz aldehidcsoport és legalább egy anionos csoport, különösen legalább három anionos csoport, például karboxilcsoport van molekulánként, ez függ a molekula tömegtől (polimerizációs foktól, DP) is. Kisebb molekulák esetén, például amelyeknek a molekulatömege 3000 alatti, a molekulánkénti aldehidcsoport szám lehet kisebb, például 600 Daltononként legalább egy, összesen legalább kettő. Az aldehidcsoportokra a szubsztitúciós fok (DS) a maximális értéknek előnyösen 5-98 %-a, különösen előnyösen 25-75 %-a. Mivel a legtöbb oxidált poliszacharidban a maximális aldehidcsoport szám ismétlődő (monoszacharid) egységenként három, a DS, amelyet a szubsztituens csoportok száma/ismétlődő egységként fejezünk ki, legalább 0,10, előnyösen 0,15 és 2,95 közötti, különösen előnyösen 0,25 és 2,25 közötti). Anionos csoportokra, különösen a karboxil-csoportokra a DS előnyö-



sen 0,03 és 1,0 közötti, különösen előnyösen 0,05 és 0,4 közötti ismétlődő egységenként.

A nedves szilárdság javítása céljából kívánt esetben a többfunkciós terméket tovább módosíthatjuk kémiaiilag. Az egyik különösen előnyös származék olyan termék, amely kationos csoportokat is tartalmaz. Ezeket a kationos csoportokat úgy vihetjük be a molekulába, hogy az aldehidcsoportok egy részét aminnal, hidrazinnal, hidraziddal vagy hasonló vegyülettel reagáltatjuk adott esetben redukatív körülmények között, vagy oly módon, hogy a gyártás bizonyos stádiumában a szacharidos hidroxilcsoportokat ammónium tartalmú reagensekkel, például trimetilammóniu-alkil-halogeniddal vagy epoxiddal reagáltatjuk. Ezek a többfunkciós kationos vegyületek ismétlődő egységenként legalább 0,01 és legfeljebb 0,50 kationos csoportot tartalmaznak, előnyösen ismétlődő egységenként 0,02-0,25 kationos csoportot; és ezek ugyancsak a találmány körébe tartoznak.

Úgy is eljárhatunk, hogy az aldehid-anionos polimert külön kationos vegyülettel, például kationos poliszachariddal, különösen kationos DAS-sel, vagy más hagyományos kationos nedves szilárdságnövelő anyaggal, például PEI-vel (polietilén-imin) vagy PAE-vel kombináljuk, és így összetett nedves szilárdságnövelő szert kapunk. Az aldehid/anionos polimer és a kationos vegyület közötti tömegarány lehet például 90:10 és 10:90 közötti, különösen 75:25 és 15:85 közötti. Ezek az összetett nedves szilárdság növelő anyagok a találmány egyik külön



megvalósítását képezik.

Az aldehid tartalmú anionos polimert kombinálhatjuk rendszerint vizes oldatban vagy diszperzióban cellulóz rostokkal. Ez a nedves szilárdság növelő szerek alkalmazásánál ismert eljárás. A cellulóz rosthoz viszonyítva a szerből előnyösen 0,1-4 tömeg%-ot, különösen 0,2-2 tömeg%-ot alkalmazunk. Kívánt esetben kationos nedves szilárdság növelő szert is alkalmazhatunk ezután, majd a rost szövetet megszáritjuk. A kationos polimer hozzáadása általában akkor szükséges, amikor olyan többfunkciós származékot alkalmazunk, amely maga nem tartalmaz kationos csoportot, mivel egyébként a származék nem abszorbeálódna elegendő mértékben a rostra. Előnyös lehet a további bevonatképzés aldehid-tartalmú anionos polimerrel és kationos polimerrel is.

A találmányt a következőkben példákkal illusztráljuk.

A példákban az alábbi rövidítéseket alkalmazzuk:

6-AS: 6-aldehid keményítő

DAS: dialdehid keményítő

MACC: monoaldehid-karboxi-cellulóz

MACS: monoaldehid-karboxi-keményítő

PAE: poliamid-amid-epiklórhidrin

PCD: részecske töltés meghatározása

PEI: polietilénimin

1. példa

a) MACS előállítása perecetsav/bromid alkalmazá-



sával különböző oxidációs fokok eléréséig

Dialdehyd keményítőt (oxidációs fok 100 %) állítunk elő oly módon, hogy 5,0 g (száraz tömeg) 31 mmól keményítő 100 ml vízzel alkotott szuszpenziójához, amelyet híg ecetsavval pH 5 értékre állítunk be és 4 °C-ra lehűtünk, hozzáadunk 6,6 g (31 mmól) nátrium-perjodátot. Az elegyet 24 órán keresztül fénytől elzárva 4 °C-on keverjük. A kapott terméket szűréssel elválasztjuk, vízzel addig mossuk, amíg a jodátot kálium-jodidos reakcióval már nem lehet kimutatni.

Az MACS előállításához a dialdehyd keményítőt újraszuszpendáljuk 100 ml vízben, és az aldehid egy részét tovább oxidáljuk karboxiláttá. Ehhez a szuszpenzióhoz 0,5 g nátrium-bromidot adagolunk, majd több részletben hozzáadunk 0,6 mólos perecetsavat. Az adagolást az 1. táblázatban részletezzük. A pH-t 0,5 mól NaOH hozzáadásával állandóan 5 értéken tartjuk. A reakció befejezése után az aldehid-karboxi keményítőt membrán szűréssel (molekuláris átengedési határ 5000 molekulatömeg) tisztítjuk, majd liofilizáljuk.

1. táblázat: DAS átalakítása MACS-sé

Minta	Összesen hozzáadott perecet-sav-oldat (ml-ben 0,6 mólos oldatból)	A karboxiláttá oxidálódott aldehid %-ban
A5	5	5
A10	10	10
A30	31	30
A50	52	50



b) Nedves szilárdság növelő adalékként történő alkalmazás

Adalékként 10 mg/g MACS-t és 10 mg/g PAE-t alkalmazunk. A papír lemezeket a 8. példában leírtak szerint állítjuk elő. Az eredményeket az 1. ábrán mutatjuk be. A legnagyobb relatív nedves szilárdságot a 10 %-os oxidációs fokú MACS-sel és PAE-vel kezelt lemezeknél kapjuk. Ennek a kombinációnak a hatékonysága jobb, mint a CMC és a PAE kombinációé, amelyet jelenleg általánosan használnak. Megjegyezzük, hogy ha adalékot nem alkalmazunk, lényegében nulla nedves szilárdságot kapunk (lásd a 6. ábrát).

2. példa

Az 1. példában leírtak szerint 50 %-os oxidációs fokú MACS-t állítunk elő. Ezt a polimert a PEI-vel együtt adjuk a péphez (3 mg/g, illetve 7 mg/g mennyiségben).

A papír lemezeket a 8. példában leírtak szerint állítjuk elő. Az eredményeket a 2. ábrán mutatjuk be. Megjegyezzük, hogy a PEI önmagában nem biztosít nedves szilárdságot (ahogy a PAE igen). Az MACS + PEI esetben bemutatott nedves szilárdság teljes egészében az MACS-nek tulajdonítható.

3. példa

a) MACS előállítása klorit/hidrogén-peroxiddal különböző oxidációs fokok eléréséig

Dialdehyd keményítőt (oxidációs fok 100 %) állítunk



elő az 1. példában leírtak szerint. Az MACS előállításához 5 g dialdehyd keményítőt (30 mmól AGU) újra szuszpendálunk 100 ml vízben, és azt 4 °C-ra lehűtjük. Az aldehid részlegesen karboxiláttá történő oxidációjához hozzáadunk 640 μ mól 30 %-os oldat formájában 6 mmól hidrogén-peroxidot és 700 mg (80 %-os tisztaságú, 7,5 mmól) nátrium-kloritot. Az adagolás mértékét a 2. táblázatban adjuk meg. A pH-t 0,5 mólus NaOH hozzáadásával állandóan 5 értéken tartjuk. A reakció után az aldehid-karboxi keményítőt szűréssel tisztítjuk, vízzel mossuk, majd a terméket liofilizáljuk.

2. táblázat: DAS MACS-sé történő átalakítása

Minta	Hozzáadott hidrogén-peroxid-oldat (30 %) (μ l)	Hozzáadott nátrium-klorit (80 %) (mg)	Karboxiláttá oxidált aldehid %-ban
Ac5	320	350	5
Ac10	640	700	10
Ac15	960	1050	15

b) Nedves szilárdság növelő adalékként történő alkalmazás

A papír lemezeket a 8. példában leírtak szerint állítjuk elő.

Az adagolás mértéke 10 mg/g MACS és 10 mg/g PAE. Az eredményeket a 3. ábrán tüntetjük fel.



4. példa

Dialdehyd-cellulózt (oxidációs fok 100 %) állítunk elő oly módon, hogy 5,0 g (száraz tömeg) (31 mmól) cellulóz 100 ml vízzel készített szuszpenziójához, amelynek pH-ját híg ecetsavval 5-re állítottuk be, és amelyet 4 °C-ra lehűtöttünk, hozzáadunk 6,6 g (31 mmól) nátrium-perjodátot. Az elegyet 1 hétig keverjük 4 °C-on fénytől elzárva. A kapott terméket szűréssel elválasztjuk, vízzel addig mossuk, amíg a jodát kálium-jodidos reakcióval már nem mutatható ki.

Az MACC előállításához a dialdehyd-cellulózt újra szuszpendáljuk 100 ml vízben, és az aldehid felét tovább oxidáljuk karboxiláttá. Ehhez hozzáadunk 0,5 g nátrium-bromidot, majd több részletben hozzáadunk 52 ml 0,6 mólos perecetsav-oldatot. A pH-t 0,5 mólos nátrium-hidroxid alkalmazásával állandóan 5 értéken tartjuk. A reakció után az aldehid-karboxi-cellulózt membrán szűréssel tisztítjuk (az elválasztás 5000 molekula tömegnél történik), majd a terméket liofilizáljuk.

A lemezeket a 8. példában leírtak szerint állítjuk elő. Az eredményeket a 3. ábrán mutatjuk be.

5. példa

10 % oxidációs fokú MACS-t állítunk elő az 1. példában leírtak szerint. Ezt az anyagot 10 mg/g koncentrációban 10 mg/g kationos dialdehyd keményítővel együtt péphez adagoljuk. A lemezeket a 8. példában leírtak szerint készítjük. Az eredmények a 3. ábrán láthatók.



6. példa

10 % oxidációs fokú MACS-t állítunk elő az 1. példában leírtak szerint. 1 g ilyen anyagot vízben szuszpendálunk, és 10 %-os kationizálás eléréséhez 100 mg Girard reagenst adagolunk $[\text{NH}_2\text{NHCOCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]$. Az oldatot 2 órán keresztül keverjük 40 °C-on, majd liofilizáljuk. Kationos MACS-származékot kapunk. A terméket péphez adagoljuk (10 mg/g koncentrációban), a lemezeket a 8. példában leírtak szerint állítjuk elő. A kationos MACS-származék adszorbeálódik a rostokra, és javítja a nedves szilárdságot. Ha ezt 10 mg/g koncentrációban PAE-vel együtt adagoljuk, a tulajdonságok javulnak, és csökken a kationos csoport tartalom (lásd a 4. ábrát).

7. példa

6-Aldehid keményítőt állítunk elő TEMPO-val közvetített keményítő oxidációval. 5,0 g (száraz tömeg) (31 mmól) keményítőt 250 ml vízben gélesítünk. Hozzáadunk 65 mg TEMPO-t és 100 mg torma-peroxidázt. Az oldat pH-ját híg ecetsavval 5,0 értékre állítjuk be. 3,75 ml (33 mmól) 30 %-os hidrogén-peroxidot 125 ml térfogatra hígítunk, majd ezt 5 ml/óra adagolási sebességgel fokozatosan az elegyhez adjuk. A reakció időtartama szobahőmérsékleten 25 óra. A pH beállítása a reakció alatt nem szükséges. A terméket membrán szűréssel (molekulatömeg határérték 5000) tisztítjuk, majd liofilizáljuk.

A kapott termékből 1 g-ot újra feloldunk vízben és Girard reagenst (10 %-os kationizáláshoz 100 mg-ot)



adagolunk. Az oldatot 2 órán keresztül 40 °C-on keverjük, majd ismét liofilizáljuk. Kationos 6-aldehidet kapunk. A mintát 10 mg/g koncentrációban 10 mg/g PAE-vel együtt papír péphez adagoljuk. A lemezeket a 8. példában leírtak szerint állítjuk elő. Az eredményeket az 5. ábrán mutatjuk be.

8. példa

Lemez készítés a találmány szerinti származékokkal

1. Finomítás

500-530 g Östrand TCF pépet 12 l-re hígítunk és 25 SR°-ra finomítjuk laboratóriumi R1L, Escher Wyss típusú finomítóval. A pép finomítás után körülbelül 40 g/l-es, így azt 3 g/l koncentrációjúra hígítjuk.

2. Dinamikus lemez formáló, Formette

0,4 m²-es szitát alkalmazunk és 30 g/m²-es papírt kívánunk előállítani.

A pépet az örlőbe töltjük, és ott 5 percig keverjük, közben hozzáadjuk a nedves szilárdság növelő adalékot. Ha PAE-t adagolunk, ezt öt perc elteltével tesszük, és ezután a pépet újabb 2 percig keverjük. A dobsebesség 1400 ford./perc, a víztelenedés 30 másodperc.

3. Préselés

A lemez fölé itatós papírt helyezünk, és a szitát elvesszük. Préselés előtt egy másik itatós papírt helyezünk a lemezre úgy, hogy a lemez a két itatós papír között legyen. A lemezt 0,5 bar nyomással egyszer préseljük. A



lemezek egymással történő összehasonlíthatósága érdekében két ugyanolyan összetételű lemezt két különböző nyomásértékkel préselünk, 0,5 barral és 5 barral. Ily módon azonos 400 g/cm^3 sűrűségnél lehet ezeket összehasonlítanil.

4. Szárítás

A lemezt négy részre vágjuk és kettesével szárítjuk három percig 140°C -on egy helyen rögzítve.

5. Vágás

A lemezt 15 mm-es szalagokra vágjuk a nedves és száraz szilárdság meghatározásához.

Kivágunk egy $100 \times 100 \text{ mm}$ -es darabot is a sűrűség és a négyzetméter tömeg meghatározásához.

6. Kondicionálás

Azokat a szalagokat, amelyeknek a nedves szilárdságát kívánjuk meghatározni, 105°C -os szárítószekrénybe helyezzük 10 percig. Ezután mind a nedves, mind a száraz szilárdság meghatározásához vett szalagokat klimatizált helységbe helyezzük 4 órán keresztül, itt a hőmérséklet 23°C , nedvességtartalom 50 %.

7. Négyzetméter tömeg és sűrűség meghatározása

A lemezből $100 \times 100 \text{ mm}$ -es darabokat alkalmazunk a négyzetméter tömeg és a sűrűség meghatározásához. A négyzetméter tömeget normál mérlegen mérjük 4 réteg esetén, és abból átlagot számolunk. A sűrűséget szintén négy réteggel és öt különböző helyen mérjük, hogy jó átlagot kapjunk.



8. Szakítószilárdság mérése

Mind a nedves, mind a száraz szilárdságot Instron SCAN-P58:86 típusú készülékkel mérjük. Öt 15 mm-es csíkot mérünk, és abból átlagot számolunk. A nedves szilárdság méréséhez a csíkot 15 másodpercre csapvízbe merítjük.

9. példa

Ipari méretekben MACS előállítása és annak alkalmazása teljes méterű papírgyártó gépen

MACS-t állítunk elő úgy, hogy az aldehid 15 %-át karbonsavvá oxidáljuk az 1. példában leírtak szerint, de 40 kg-os léptékben.

Az első lépésben 100 %-os dialdehyd keményítőt (DAS) állítunk elő. 27 kg nátrium-perjodátot feloldunk 200 l vízben 300 l-es mechanikai keverővel ellátott, kettős falú edényben. Az oldatot 5 °C-ra lehűtjük. Az oldathoz több részletben hozzáadunk 25 kg (20,5 kg szárazanyag tartalmú) burgonyakeményítőt, közben a hőmérsékleten 10 °C alatt tartjuk. A szuszpenziót 5 °C-on 24 órán keresztül keverjük. Ezután a DAS kiülepítése után a nátrium-jodát sót dekantálással eltávolítjuk. A granulátumot addig mossuk ionmentes vízzel, amíg a nátrium-jodátot már kálium-jodiddal és kénsavval nem lehet kimutatni. Ezt az eljárást megismételjük egyszer és még egyszer 21 kg nátrium-perjodát és 20 kg keményítő felhasználásával. A dialdehyd keményítő teljes hozama 47 kg DAS (az elméleti 82 %-a, a mosó eljárás során történő



veszteség miatt).

A második oxidációs lépésben MACS-t állítunk elő. 11,75 kg DAS-t körülbelül 150 l ionmentes vízben 300 l-es kettős falú edényben szuszpendálunk. Hozzáadunk 1,41 kg nátrium-bromidot, majd lassan 20 ml/perccel működő szivattyú segítségével hozzáadunk 7,07 kg 39 %-os hatású perecetsavat. A pH-t 4 mólos NaOH hozzáadásával pH-szabályozó segítségével 4,7 és 5,3 közötti értéken tartjuk. A hőmérsékletet 15 és 20 °C között tartjuk. Valamennyi vegyszer hozzáadása után az oldatot még éjszakan át keverjük a reakció teljessé válása érdekében. A reakció befejezése után a térfogatot csökkentjük, és a reakció során képződött nátrium-acetát só egy részét membrán szűrő egységgel (kizárásos határ 10 000 D) eltávolítjuk. Olyan oldatot kapunk, amely körülbelül 10 % MACS-t tartalmaz. Az eljárást négyszer végezzük el, és a termékeket összekeverjük. Az MACS második oxidációs lépésben kapott hozama 42 kg, az elméleti 87 %-a.

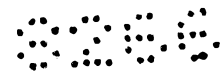
490 kg oldatot kapunk, amely 8,6 % MACS-t tartalmaz. Az ily módon előállított polimer jellemzői molekulasúly és töltéssűrűség szempontjából hasonlóak, mint az 1. példában kapott anyagé.

MACS-t tartalmazó selyempapírt állítunk elő papírgyártó gépen. Lásd a 10. példát.

10. példa

Alkalmazás teljes méretű selyempapír gyártó gépen

A 9. példa szerint előállított MACS-sel selyempapírt



állítunk elő ipari méretekben folyamatos eljárással, és az előállított papír tulajdonságait összehasonlítjuk a hagyományos nedves szilárdság javító szerekkel készített papír tulajdonságaival.

Háromféle papírt készítünk az alábbi pép összetétellel: 65 % TCF pép (teljesen klórmentes pép) és 33 % HTCTM pép (high temperature chemi-thermomechanical pulp – magas hőmérsékletű kemo-termomechanikai pép).

Az első kísérletet alkalmazzuk összehasonlításként, itt csak PAE-t alkalmazunk (9 kg/t pép mennyiségben). A második kísérletet PAE (9 kg/t pép) és CMC (Hercobond C129) alkalmazásával, ahol a szubsztitúciós fok 0,65-0,9 (1,7 kg/t pép). A harmadik kísérletben 9 kg/t PAE-t és 1,7 kg/t MACS-t alkalmazunk. A kapott termékeknek megmérjük a nedves szilárdságát, a száraz szilárdságát és a nedves nyúlási indexét. Az eredményeket a 3. táblázatban adjuk meg.

3. táblázat: PAE-vel, PEA/CMC-vel és PEA/MACS-sel készített selyempapír nedves és száraz szilárdsági tulajdonságai

A kísérlet száma	Papír minta	Száraz szilárdság (Nm/g)	Nedves szilárdság (Nm/g)	Húzószilárdsági index
1.	PEA (ref.)	8,9	2,5	28,1
2.	PAE/CMC	11,6	3,2	27,3
3.	PAE/MACS	10,8	3,2	29,6



Amint az a 3. táblázatból látható, mind az MACS, mind a CMC javítja a papír tulajdonságait mind nedves, mind száraz szilárdság szempontjából, és a CMC és az MACS azonos tulajdonságokat mutat.



Szabadalmi igénypontok

1. Vízoldható vagy vízben diszpergálható biopolimer alkalmazása nedves szilárdság javító adalékként, ahol a polimer molekulatömege legalább 800, a biopolimerben lévő ismétlődő egységenként 0,25-2,25 aldehidcsoportot, és/ vagy molekulánként legalább 5 aldehidcsoportot tartalmaz, ahol az aldehidcsoportok az ismétlődő monoszacharid egységekben jelenlévő dihidroxietilén és/vagy hidroximetil részek oxidációjának a termékei, és amely molekulánként legalább egy anionos csoportot tartalmaz, ahol az aldehidcsoportok és az anionos csoportok aránya nagyobb, mint 0,75:1.

2. Az 1. igénypont szerinti alkalmazás, ahol az aldehidcsoportok szubsztitúciós foka a biopolimer egy ismétlődő egységére vonatkoztatva 0,1-2,95 közötti, és az anionos csoportok szubsztitúciós foka a biopolimer egy ismétlődő egységére vonatkoztatva 0,03-1,0 közötti.

3. Az 1. igénypont szerinti alkalmazás, ahol az aldehidcsoportok szubsztitúciós foka a biopolimer egy ismétlődő egységére vonatkoztatva 0,25-2,25 közötti, és az anionos csoportok szubsztitúciós foka a biopolimer egy ismétlődő egységére vonatkoztatva 0,05-0,4 közötti.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol az anionos csoportok tartalmazznak karboxil-



csoportokat.

5. Az 1-4. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol a biopolimer egy poliszacharid.

6. Az 5. igénypont szerinti alkalmazás, ahol a biopolimer keményítő vagy cellulóz vagy keményítóből vagy cellulózból származó polimer.

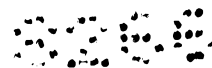
7. Az 5. vagy 6. igénypont szerinti alkalmazás, ahol az aldehidcsoportok és az anionos csoportok az ismétlődő monoszacharid egységek dihidroxietilén részeinek az oxidációs termékeként vannak jelen.

8. Az 5. vagy 6. igénypont szerinti alkalmazás, ahol az aldehidcsoportok és az anionos csoportok a monoszacharid egységek hidroximetil részeinek az oxidációs termékeként vannak jelen.

9. Az 1-8. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol az anionos csoportok karboximetilezés eredményeként vannak jelen.

10. Az 1-9. igénypontok bármelyike szerinti alkalmazás, ahol a biopolimer tartalmaz kationos csoportokat is, amelyek szubsztitúciós foka 0,01-0,50.

11. Szénhidrát-származék, amely 0,10-2,95 alde-



hidcsoportot, 0,03-1,0 anionos csoportot és 0,01-0,50 kationos csoportot tartalmaz ismétlődő egységenként.

12. Nedves szilárdságra ható készítmény, amely 10-90 % ismétlődő egységenként 0,10-2,95 aldehidcsoportot és 0,03-1,0 anionos csoportot tartalmazó szénhidrát-származékot és 90-10 % kationos polimert tartalmaz, ahol a százalékok a szénhidrátszármazék és a kationos polimer együttes tömegére vonatkoznak.

13. Cellulóz rost, amelyet az 1-11. igénypontok bármelyike szerinti biopolimerrel vagy a 12. igénypont szerinti keverékkel kezeltek.

+6 old raj = 33 old

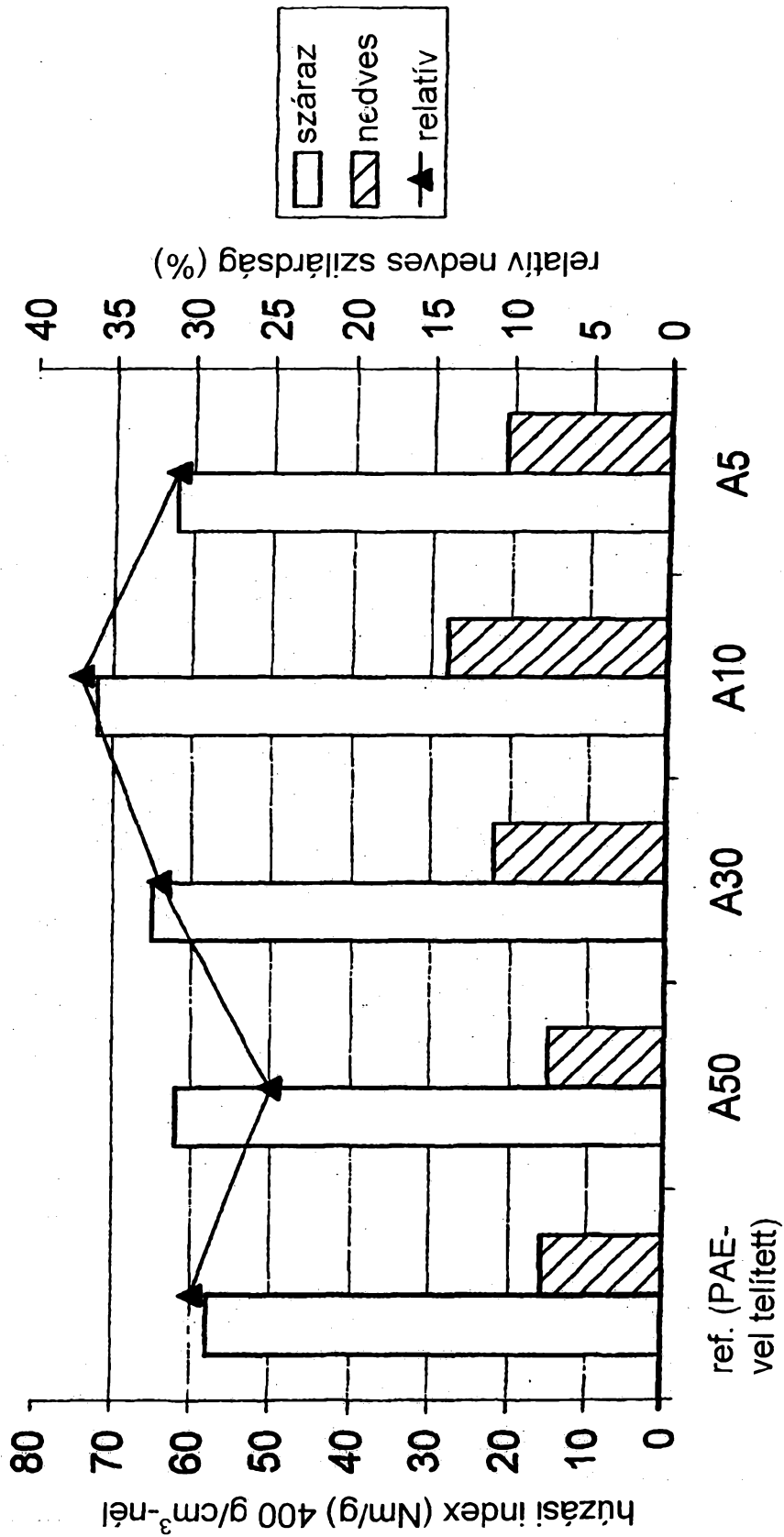
dr. Székely Éva

A bejelentő helyett
a meghatalmazott

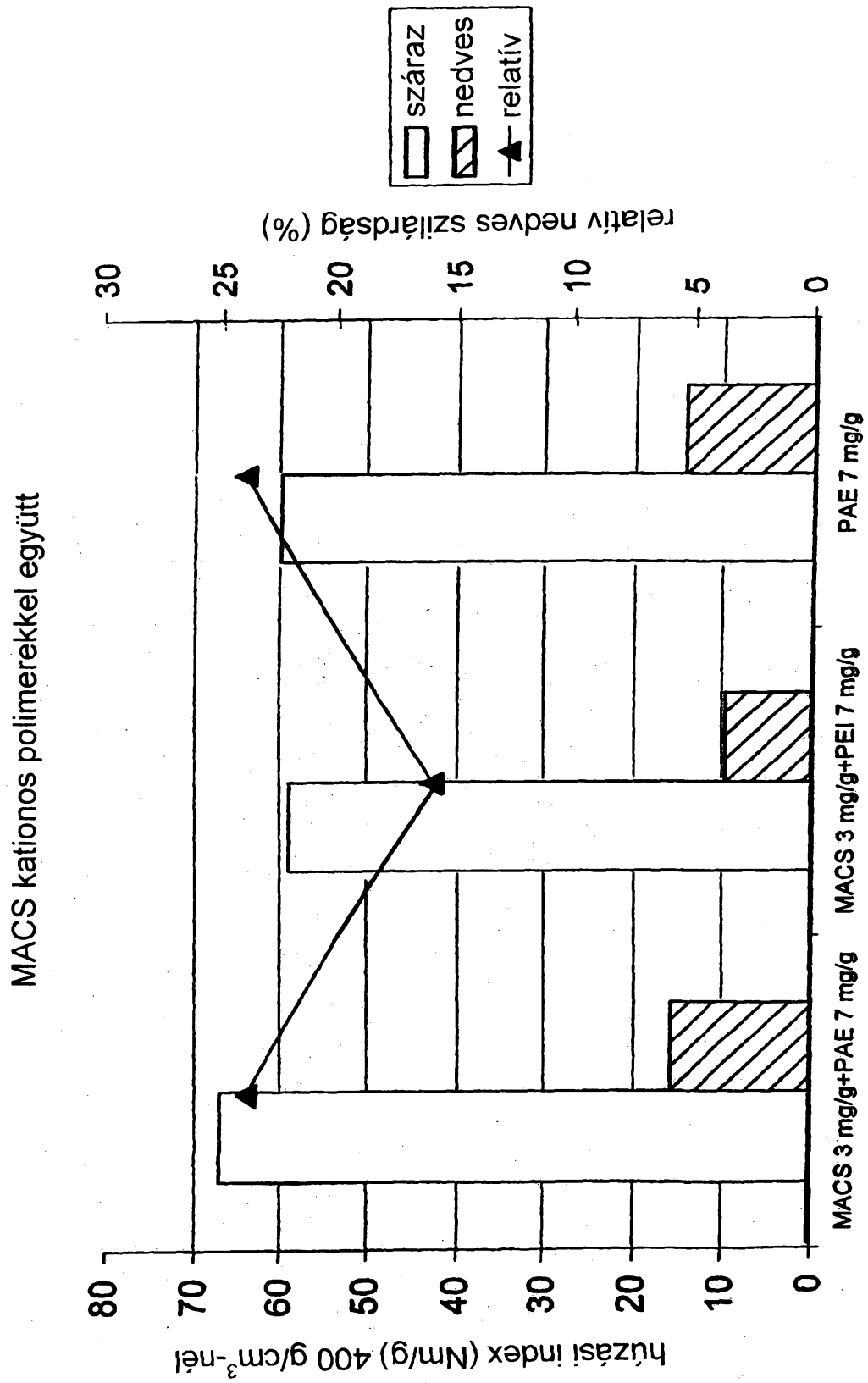
DANUBIA
Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.


Baranyi Éva
szabadalmi ügyvivő

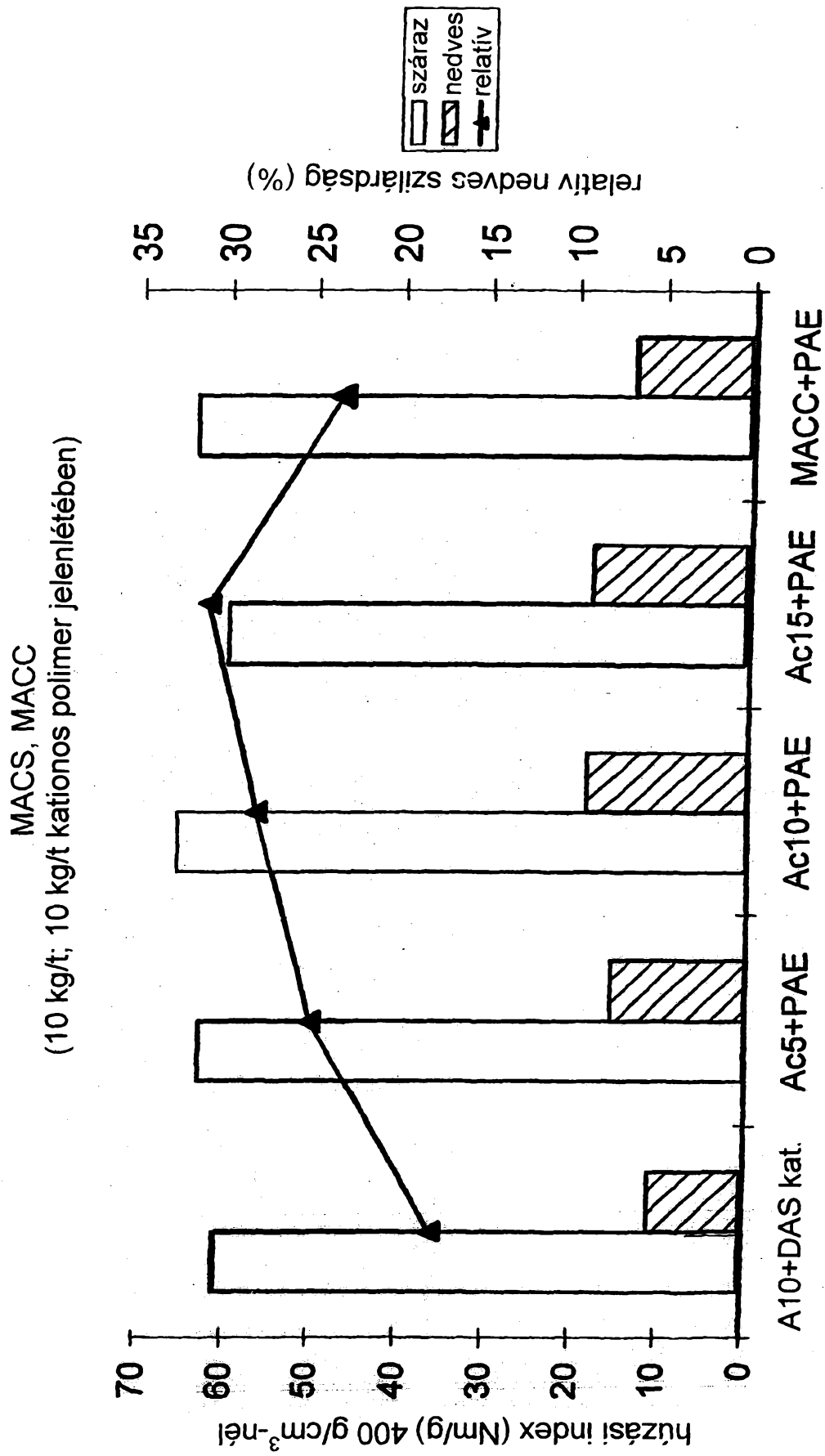
Különböző mennyiségű karbonsavat tartalmazó MACS
(10 kg/t; 10 kg/t PAE jelenlétében)



1. ábra

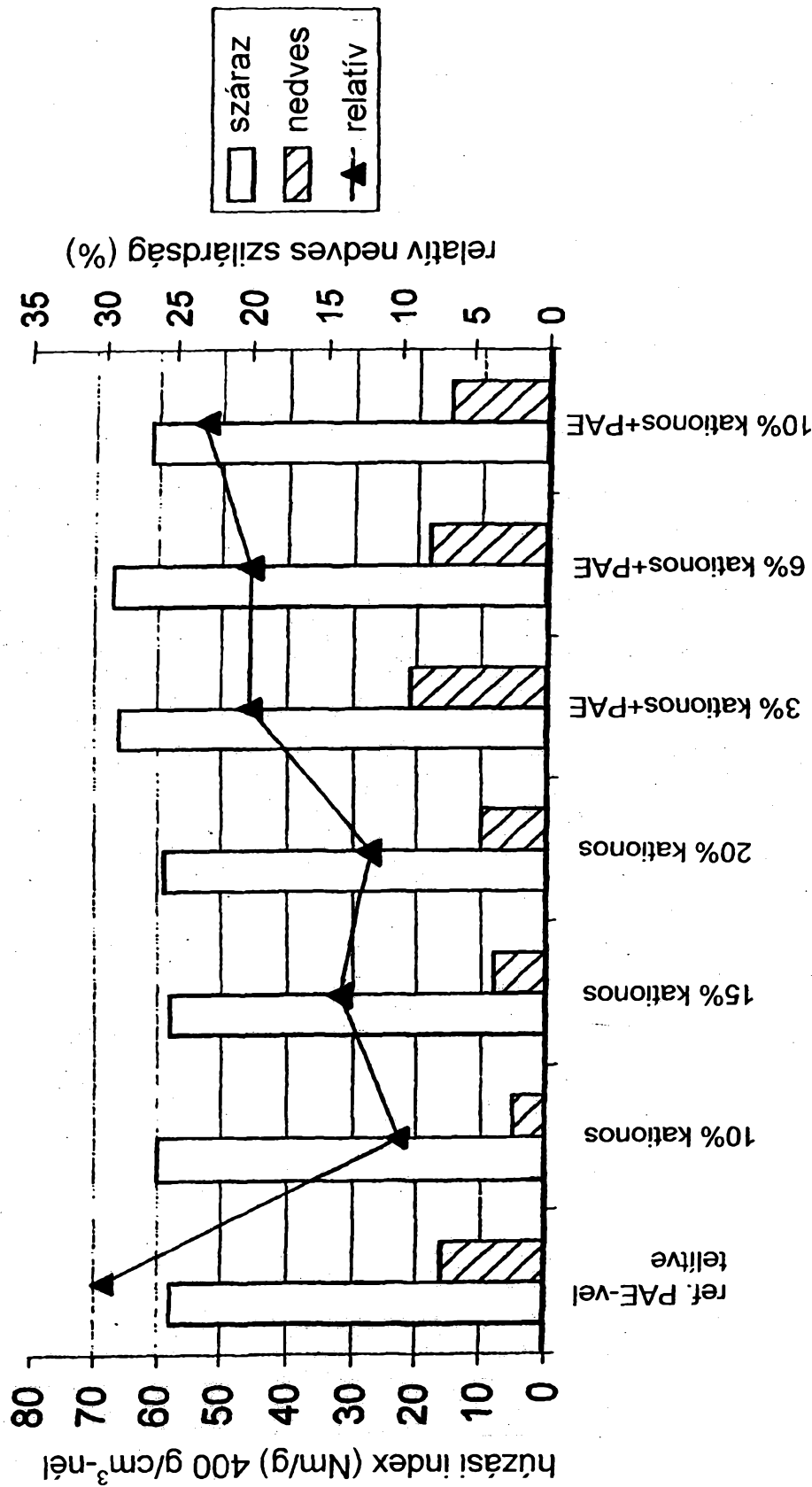


2. ábra

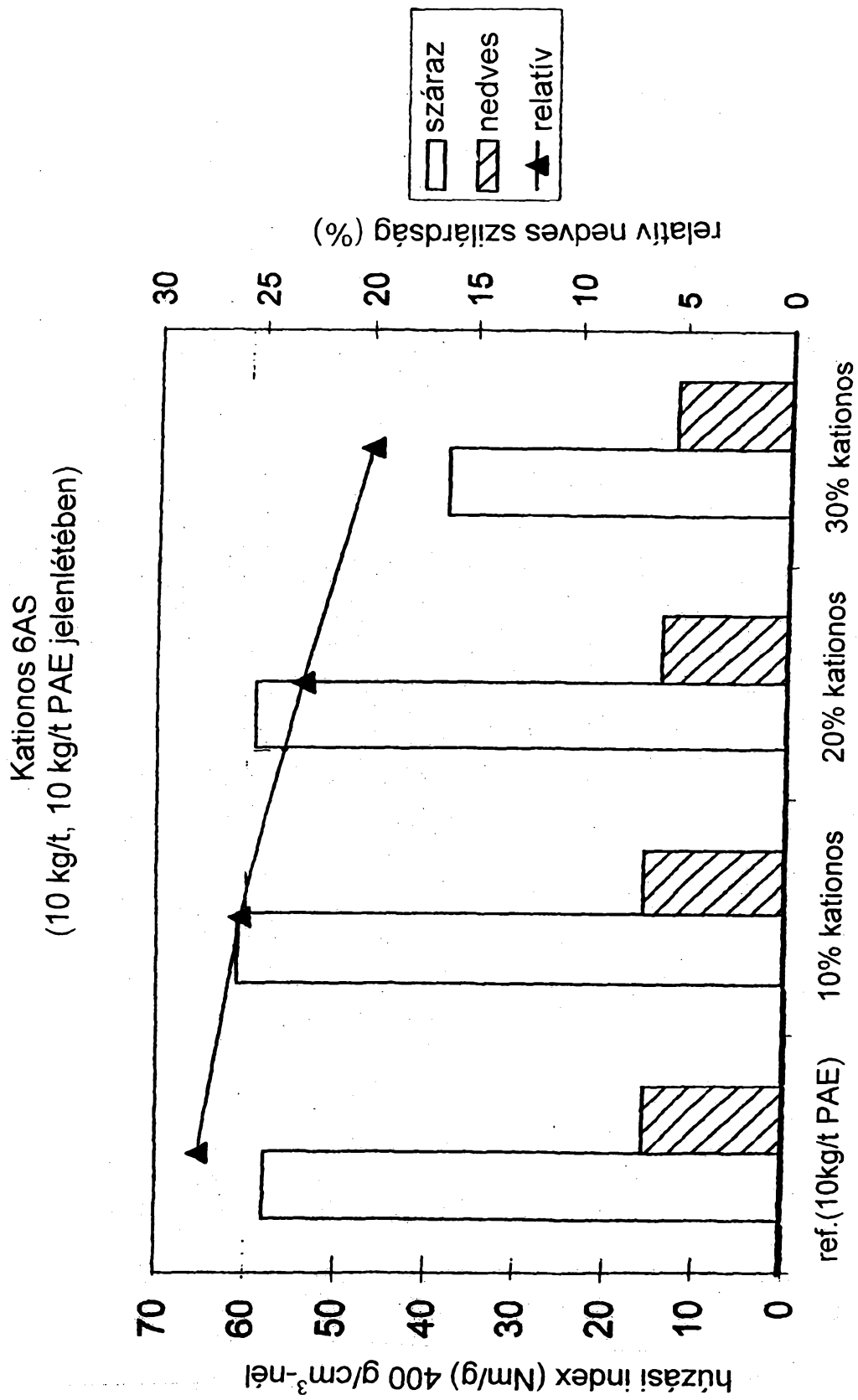


3. ábra

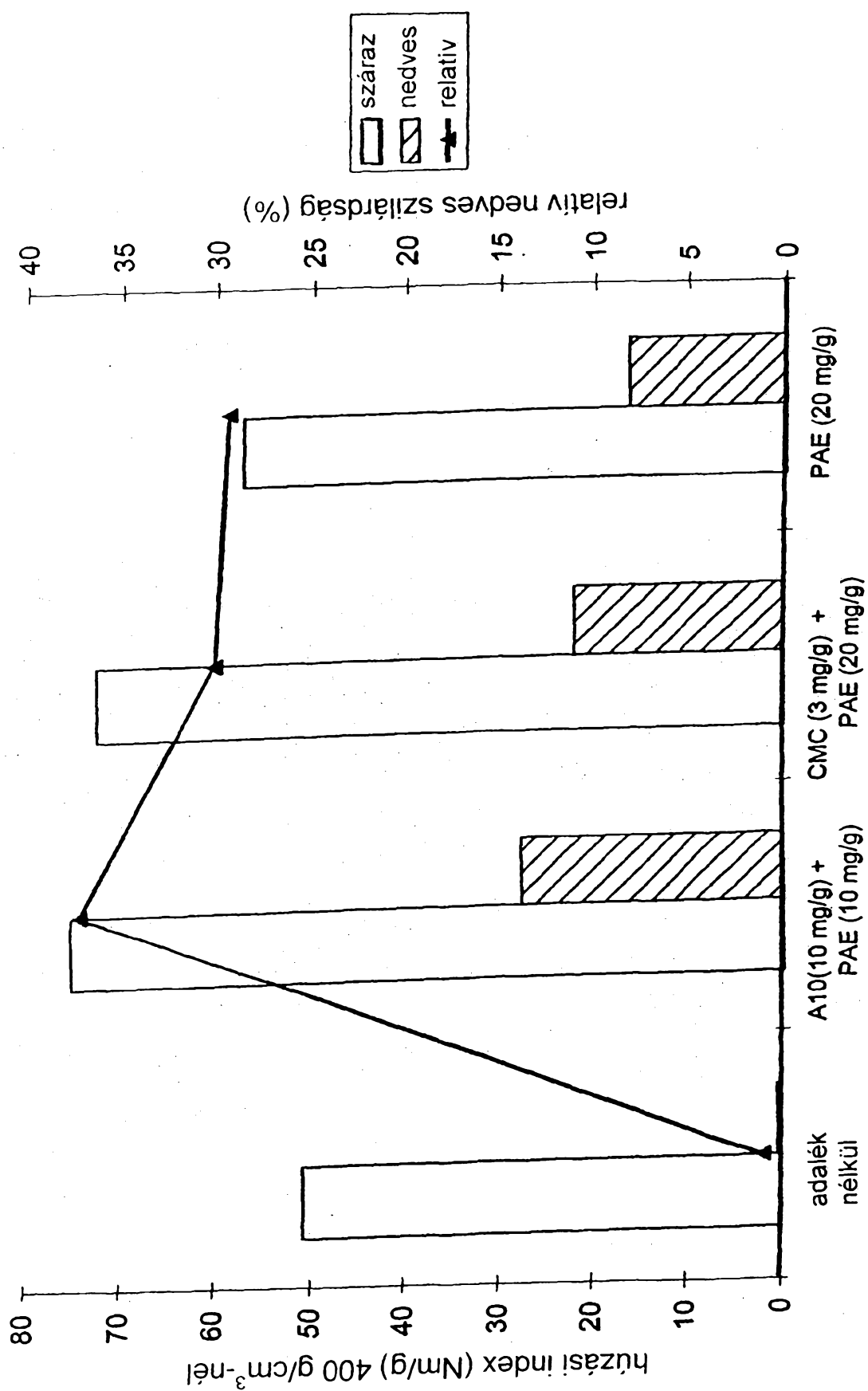
Kationos MACS (különböző kationos tartalommal rendelkező A10)
(adagolás: 10 kg/t)



4. ábra



5. ábra



6. ábra