

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4594524号
(P4594524)

(45) 発行日 平成22年12月8日 (2010. 12. 8)

(24) 登録日 平成22年9月24日 (2010. 9. 24)

(51) Int. Cl.	F I
C08B 30/18 (2006.01)	C08B 30/18
C09J 103/02 (2006.01)	C09J 103/02
D06M 15/11 (2006.01)	D06M 15/11
D21H 19/54 (2006.01)	D21H 19/54
D21H 21/20 (2006.01)	D21H 21/20

請求項の数 13 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-553472 (P2000-553472)	(73) 特許権者	500561528
(86) (22) 出願日	平成11年6月4日 (1999. 6. 4)		コオペラティ・アヴェベ・ユー・エイ
(65) 公表番号	特表2002-517567 (P2002-517567A)		オランダ国ヴェエンドム9641ジーケー
(43) 公表日	平成14年6月18日 (2002. 6. 18)		、プリンス・ヘンドリックブレイン20
(86) 国際出願番号	PCT/NL1999/000349	(74) 代理人	100102978
(87) 国際公開番号	W01999/064466		弁理士 清水 初志
(87) 国際公開日	平成11年12月16日 (1999. 12. 16)	(74) 代理人	100119507
審査請求日	平成18年5月15日 (2006. 5. 15)		弁理士 刑部 俊
(31) 優先権主張番号	98201944.0	(74) 代理人	100128048
(32) 優先日	平成10年6月10日 (1998. 6. 10)		弁理士 新見 浩一
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100129506
			弁理士 小林 智彦
		(74) 代理人	100130845
			弁理士 渡邊 伸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 デンプンのデキストリニゼーション

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

デンプンのデキストリンを調製する方法であって、

デンプンの乾燥基質に基づいて少なくとも95重量%のアミロペクチンを含むデンプン、又はこのデンプンの誘導体がデキストリン化され、

デンプンは、75 と250 の間の温度で、強ブレンステッド酸による処理によりデキストリン化され、

前記方法は、8~16の炭素原子数を有するカルボキシル酸または6~16の炭素原子数を有するアルコールまたは尿素またはそれらの組み合わせの存在下で行われる、ところの方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法であって、

デンプンは、根または茎のデンプンである、

ところの方法。

【請求項3】

請求項2に記載の方法であって、

デンプンは、ジャガイモまたはタピオカのデンプンである、

ところの方法。

【請求項4】

請求項1から3のいずれか一項に記載の方法であって、

デンプンの誘導体は、デンプンのエーテル化反応により得ることができる、

ところの方法。

【請求項 5】

請求項1から4のいずれか一項に記載の方法であって、
当該方法は、実質的に乾燥状態で実施される、

ところの方法。

【請求項 6】

請求項1から5のいずれか一項に記載の方法により得ることができるデンプンのデキストリン。

【請求項 7】

デンプンのデキストリンが2つの基質を接着結合させる、請求項6に記載のデンプンのデキストリンの使用。 10

【請求項 8】

請求項7に記載の使用であって、
基質は、紙若しくはボール紙、または鉱物質顔料である、

ところの使用。

【請求項 9】

再び湿らせることができる紙のための、請求項6に記載のデキストリンの使用。

【請求項 10】

請求項6に記載のデンプンのデキストリンを含む接着剤。

【請求項 11】 20

紙製造におけるコーティングまたは表面のサイジングにおける、請求項6に記載のデキストリンの使用。

【請求項 12】

請求項6に記載のデキストリンを含む紙。

【請求項 13】

繊維産業における仕上げ剤としての、請求項6に記載のデキストリンの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、デンプンのデキストリンを製造する方法に関する。

【0002】 30

希酸、アミラーゼまたは熱気による加水分解によりデンプンから生成されるデンプンと砂糖の間の炭水化物の中間生成物は、通常、デキストリンと呼ばれる。実際、デキストリンはグルコースモノマーのオリゴマーであり、デンプンはポリマーである。これは、非晶質の、黄色または白色の粉末であり、(ある程度)水に溶解する。

【0003】

デキストリンは、非常に多くの工業的用途に使用されている。適当な分野のいくつかの例は、接着剤産業、紙産業、薬剤産業、鋳業、食品産業及び繊維産業である。

【0004】

時々、マルトデキストリンとピロデキストリンとの間に、区別が設けられる。前者は、酵素を使用するデンプンのデキストリニゼーションの生成物であり、後者は、熱を使用するデンプンのデキストリニゼーションの生成物である。食品以外の用途のためのデキストリンの大規模な生成は、主にピロデキストリンに関する。 40

【0005】

市場において、デキストリンは3つの主要な種類、British gums、白色デキストリン及び黄色デキストリンにおいて得ることができる。デキストリニゼーションの間にデンプンに起こる化学的变化は複雑で、完全には理解されていない。3つの主な反応が含まれ得ることが明らかである。それぞれの相関的な役割は、白色デキストリン、黄色デキストリンまたはBritish gumsのいずれが生成されるかにより変化する。主要な反応は加水分解、グリコシル転移、再重合を含む。これらの反応は、“Modified Starches: Properties and Uses”, O. B. Wurzburg, CRC Press Inc., 1987に説明されている。 50

【0006】

加水分解は、デンプンの -D-(1,4)およびおそらく -D-(1,6)グルコシド結合 (glucosidic linkages) の酸触媒分解を含むと考えられている。その結果、調整されるデキストリンの溶液の粘性の減少に関係する、デンプンの分子量の減少がある。さらに、アルデヒド末端基の数は、グルコシド結合の加水分解により増加する。低いpHおよび湿度は、この型の反応を促進する。

【0007】

グリコシル転移は、基加水分解の結果の断片と遊離ヒドロキシの再結合により分枝構造を作ると考えられている。高温で熱転移が行われるか、または反応時間が長くなると、分枝が増加する。

10

【0008】

黄色デキストリンが調整される転移において、グルコースまたは少糖類が、より大きな分子量に再結合することが起こり得るいくつかの証拠がある。

【0009】

白色デキストリンは、酸性化された天然のデンプンを80から110 の温度で加熱することにより得ることができる。これらの条件下において、デンプンは加水分解され、その結果、デンプン分枝のグルコースの単位の長鎖が大きく減少する。白色デキストリンは、一般的に乏しい冷水溶解性および乏しい安定性を有する。冷却後、煮沸された (cooked) 白色デキストリンの水性溶液は、すぐにペースト状に凝固する。

20

【0010】

黄色デキストリンは、より高い温度、すなわち150~170 で調整される。グリコシル転移反応の結果、黄色デキストリンは、白色デキストリンと比較して、より分枝した構造を有する。さらに、黄色デキストリンは、白色デキストリンよりも、冷水に対してより高い溶解性並びに親水性を有する。

【0011】

British gumsは、白色および黄色デキストリンと比べて、比較的高いpHで熱を加えることにより調整される。高温が利用される結果、British gumsは白色デキストリンよりもはるかに暗い色になる。

【0012】

産業工程の経済上、これらの方法において使用される (未精製の) 物質の質が一定であると好都合である。デキストリンに関して、この点において重要なパラメータは、溶液における粘性と安定性である。粘度の大きな変更は、方法のパフォーマンスおよびその最終生成物の質に、重要な結果をもたらす。このように、デキストリンの場合、特に製品の溶液が一定の長い期間貯蔵される場合、安定した粘性は非常に重要である。この後者の側面は、あらゆる種類の製剤において、製品をすぐに使用できるようにして、デキストリンの利用を容易にする。また、製品に基づくデキストリンの物質の性質が、一定の期間を超えて貯蔵され続けたデキストリン溶液の使用により影響されない場合、製造業者の融通性およびその結果市場適応が強化される。本発明は、非常に安定しており、そのため長い貯蔵寿命を有するデンプンのデキストリンの調整のための方法の提供を目的とする。

30

【0013】

驚くべきことに、非常に高いアミロペクチン含量を有するデンプンをデキストリン化することにより、非常に安定したデキストリンを調整することができることがわかった。このように、本発明は、デンプンの乾燥基質に基づいて、少なくとも95重量%、好適には少なくとも98重量%のアミロペクチンを含むデンプン、またはこのデンプンの誘導体をデキストリン化する、デンプンのデキストリンの調整方法に関する。

40

【0014】

本発明に従った方法は、溶液において非常に安定したデキストリンを導くことおよび在来の貯蔵期間の後も、実質的に一定の質を保つという大きな利点のみならず、在来のデキストリンの製造方法と比較して、調整方法に必要なエネルギーがより少なく、より短い時間を達成することができるという利点をもつことがわかった。さらに、本発明に従って調整

50

されたデキストリンは、特に、水溶液の形態において在来の黄色デキストリンよりもより安定して、なおいっそう明るい色をしている。

【0015】

上述のように、本発明に従い、非常に高いアミロペクチン含量を有するデンプンから、デキストリンが調整される。ほとんどのタイプのデンプンは、2つのタイプのグルコースポリマーが存在する粒子から成る。これらは、アミロース（乾燥基質の15～35重量%）およびアミロペクチン（乾燥基質の65～85重量%）である。アミロースは、デンプンのタイプにより、1000から5000の平均重合度を有する、分枝していないか、又はやや分枝した分子から成る。アミロペクチンは、1,000,000又はそれ以上の平均重合度を有する、非常に大きな、高度に分枝した分子から成る。商業的に最も重要なデンプンのタイプ（トウモロコシデンプン、ジャガイモデンプン、小麦デンプン及びタピオカデンプン）は、15～30重量%のアミロースを含む。

10

【0016】

大麦、トウモロコシ、粟、小麦、マイロ、米及びモロコシのような、いくつかの穀類タイプのものは、デンプン粒子がほとんど完全にアミロペクチンから成る変種がある。乾燥基質の重量%として計算すると、これらのデンプン粒子は、95%以上、及び通常98%以上のアミロペクチンを含む。これらの穀類デンプン粒子のアミロース含量は、このため5%より少なく、通常2%より少ない。上記の穀物の変種はまた、含ロウ穀物穀粒（waxy cereal grains）と呼ばれ、ここから分離したアミロペクチン-デンプン粒子は、含ロウ穀物デンプンとされる。

20

【0017】

穀物の位置を比較してみると、デンプンの粒子がほとんどもっぱらアミロペクチンからなる根及び茎の変種は、自然界では知られていない。例えば、ジャガイモの茎から分離されたジャガイモデンプン粒子は、通常約20%のアミロース及び80%のアミロペクチンを含む（基質の重量%）。しかし、この10年の間、遺伝的な修飾により、ジャガイモの茎において、95重量%（乾燥基質の）以上のアミロペクチンから成るデンプン粒子を形成するというジャガイモ植物の栽培を行うことについて成功した試みがなされた。実質的にアミロペクチンのみを含むジャガイモの茎を作ることが実現可能なことがわかった。

【0018】

デンプン粒子の形成において、種々の異なった酵素が触媒的に活性がある。これらの酵素のうち、アミロースの形成について、粒子結合デンプン合成酵素（GBSS）が含まれる。GBSS酵素の存在は、GBSS酵素をコードする遺伝子の活性による。これらの特定の遺伝子の発現の排除及び抑制は、GBSS酵素の精製を阻害するか、又は制限する。これらの遺伝子の排除は、ジャガイモ植物物質の遺伝的修飾又は劣性突然変異により実現される。この例は、GBSS遺伝子における劣性突然変異により、デンプンが実質的にアミロペクチンのみを含む、アミロースを含まないジャガイモの突然変異（amf）である。この突然変異技術は、とりわけJ. H. M. Hovenkamp-Hermelink等の“Isolation of amylose-free starch mutant of the potato (*Solanum tuberosum* L.)”，*Theor. Appl. Genet.* (1987), 75:217-221及びE. Jacobsen等の“Introduction of an amylose-free (amf) mutant into breeding of cultivated potato, *Solanum tuberosum* L., *Euphytica*, (1991), 53:247-253”に説明されている。

30

40

【0019】

ジャガイモのGBSS遺伝子の発現の排除及び抑制はまた、アンチセンス抑制と呼ばれるものを使用することによっても可能である。このジャガイモの遺伝的修飾は、R. G. F. Visser等の“*Inhibition of the expression of the gene for granule-bound starch synthase in potato by antisense constructs*”，*Mol. Gen. Genet.*, (1991), 225:289-296に説明されている。

【0020】

遺伝的修飾を使用することにより、デンプン粒子がほとんど又はまったくアミロースを含まない、例えばジャガイモ、ヤムイモ又はキャッサバ（南アフリカ特許97/4383）のよう

50

なものの根及び茎を栽培し、繁殖させることが可能であることがわかった。ここで述べられるように、アミロペクチン ジャガイモデンプンは、ジャガイモの茎から分離されたジャガイモデンプンであり、乾燥基質の少なくとも95重量%のアミロペクチン含量を有する。

【0021】

製造の可能性及び性質に関して、一方のアミロペクチン ジャガイモデンプンと、もう一方の含ロウ穀物デンプンとの間に重要な相違がある。これは特に、商業的に非常に、最も重要な含ロウ穀物である含ロウトウモロコシデンプンに当てはまる。含ロウトウモロコシデンプンの製造に適切な含ロウトウモロコシの栽培は、オランダ、ベルギー、イギリス、ポーランド、スウェーデン及びデンマークのような、寒い、又は温和な気候の国では、商業的に適していない。しかし、これらの国の気候は、ジャガイモの栽培に適している。キャッサバから得られるタピオカデンプンは、東南アジア及び南アメリカのような地域に見られるような、暖かい気候の国で製造することが可能である。

10

【0022】

アミロペクチン ジャガイモデンプン及びアミロペクチン タピオカデンプン根及び茎のデンプンの組成および性質は、含ロウ穀物デンプンとは異なる。アミロペクチン ジャガイモデンプンは、含ロウ穀物デンプンと比較して、脂質及びタンパク質含量が非常に低い。含ロウ穀物デンプン生成物（自然のもの及び修飾したもの）を使用した場合に起こり得る、脂質及び/又はタンパク質による臭い及び泡立ちに関する問題は、対応するアミロペクチン ジャガイモデンプン生成物を使用した場合は、起こらないか、又は非常に低い程度で起こる。含ロウ穀物デンプンと比較して、アミロペクチン ジャガイモデンプンは化学的に結合したリン酸基を含んでいる。この結果、溶解した状態のアミロペクチン ジャガイモデンプンは、明らかに多電解質の性質を有する。

20

【0023】

本発明は、一方で穀物及び果物源から、もう一方で根及び茎源から得られるデキストリンの調整を意図する。穀物デンプンのうち、含ロウトウモロコシデンプンが非常に適していることが明らかになった。しかし、一般的に、根及び茎のデンプンが、より好適である。上述のように、脂質及び/又はタンパク質の含量が非常に低いデンプンを使用することが有利である。脂質及び/又はタンパク質の存在は、マイラード反応のような、望ましくない副反応が起こる危険を大きくする。これらの反応を避けたいために、デキストリン化の間に起こり得る反応条件が減少される。さらに、デンプンに存在する脂質は、本発明に従った方法において形成されるデンプンと複合体を形成し得ることがわかった。デキストリンの適用により、これらの複合体は、利点を減少させる結果を引き起こし得る。アミロペクチン-ジャガイモデンプンおよびアミロペクチン タピオカデンプンの使用は、特に安定しており、明るい色のデキストリンを導くことがわかった。

30

【0024】

デンプンの乾燥基質の少なくとも95重量%のアミロペクチンを含むデンプンの適当な誘導体は、エーテル化、エステル化または減成反応またはこれらの組み合わせにより調整することができる。好適には、エーテル化により得られたデンプン誘導体を使用される。デンプンのこれらの修飾反応の一般的な説明のために、参照文献として、O. B. Wurzburgの“Modified Starches: Properties and Uses”, CRC Press Inc., 1987年が挙げられる。

40

【0025】

デンプンのエーテル化は、ハロゲン、ハロヒドリン、エポキシドまたはグリシジル反応部位を含む試薬による反応により起こり得る。反応は、(半)乾燥状態で、懸濁液中(水または有機溶媒)または水溶液中で起こり得る。好適には、反応は、水性懸濁液中において起こる。エーテル化は、アルキル化、ヒドロキシアルキル化またはヒドロキシアルル化されたデンプンをもたらず。置換基のアルキル鎖またはアリル鎖は、炭素数1~20、好適には1~12、さらに好適には1~4で変化し得る。試薬の適当な例は、塩化メチル、酸化エチレン、酸化プロピレン、アリル・グリシジル・エーテル、プロピル・グリシジル・エーテル、フェニル・グリシジル・エーテルおよびこれらの混合物を含む。

50

【0026】

エーテル化の特別なケースとして、カチオンデンプン誘導体を調整することができる。例えば、アルキル基が炭素数1~20で変化し得るか、または1つまたは2つ以上のアルキル基がアリル基により置換される、塩化ジエチルアミノエチル、グリシジルトリアルキルアンモニウム塩または1-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリアルキル・アンモニウムが、カチオンデンプンの調整に使用される。また、アルキル化、ヒドロキシアリル化またはヒドロキシアリル化のどれを組み合わせたことも可能であり、またはカチオン性に誘導されたデンプンを利用することもできる。

【0027】

デキストリン化を起こす方法は重要ではない。しかし、非常に便利な方法は、デンプンの乾燥基質に基づいて少なくとも95重量%のアミロペクチンを含むデンプン、又はこのデンプンからの誘導体を、上昇させた温度において、酸で処理することを含む。

10

【0028】

この点について、適当な酸は、ブレンステッド酸およびルイス酸の両方を含む。特に好適なものは、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸およびこれらの混合物のような鉱酸である。デキストリンに転移させるために、酸がデンプンに添加される量は、調整されるデキストリンに所望される性質および得られる反応時間による。リン酸が使用される場合、部分的に中和されたリン酸を使用することもできる。好適な反応条件の下、pHは7よりも低く、より好適には4よりも低い。選択的に、デキストリンは、炭酸ナトリウムのようなアルカリ性の塩を混合することにより中和することができる。

20

【0029】

より好適な実施例において、本発明に従った方法は、共試薬 (co-reagent) の存在下で実施される。適当な共試薬の例は、カルボキシル酸およびアルコールのような疎水性の化合物である。疎水性の化合物の存在が、生成されるデキストリンの安定性に多いに有益な効果を有していることがわかっている。好適な疎水性化合物は、好適な疎水性化合物は、カルボキシル酸およびアルコールである。カルボキシル酸は、好適には直鎖カルボキシル酸であり、2~22、より好適には8~16の炭素原子数を有するものが非常に適することがわかっている。アルコールは、4~22、好適には6~16、より好適には6~10の炭素原子数を有する直鎖アルコールである。1-オクタノールを使用すると、非常に良好な結果が得られた。尿素および/またはアルコールおよび/またはカルボキシル酸の組み合わせもまた、利用

30

【0030】

本発明に従ったデキストリン化方法の間に尿素があると、反応速度が速くなり、デキストリン化反応の収量が増加する。尿素は、適当には、デンプン (乾燥重量) に基づいて、25重量%まで、好適には20重量%よりも少ない量を使用することができる。一般的に、尿素の量は、デンプン (乾燥重量) に基づいて、5~15重量%の量である。

【0031】

好適には、デンプンまたはその誘導体の処理は、溶媒なしに、すなわち実質的に乾燥状態で行われる。これらの状態は、転移させるべきデンプンの混合物および酸の混合物を、加熱前に乾燥させることにより達成することができる。好適には、混合物は、10重量%より少なく、より好適には5重量%より少ない含水量になるように乾燥される。乾燥は、流動床乾燥器、気流乾燥またはフラッシュ乾燥のような、あらゆる既知の乾燥技術により行うことができる。

40

【0032】

デンプンが好適にデキストリンに転移される温度は、75~250 の間であり、より好適には100~180 の間であり、さらに好適には130~170 の間である。

【0033】

デキストリン化の方法は、Noredux法、または流動床反応器、または回転容器のようなあ

50

らゆる既知の技術を使用して行うことができる。好適には、デキストリン化は、流動床反応器内で行われる。特に、デキストリン化が実質的に乾燥した条件下で行われる場合は、反応器内の熱気と、デキストリン化されるデンプンとの最適な接触を提供するために、流動床反応器内を使用することが有利である。

【0034】

本発明はまた、上記に説明した方法により得ることができるデキストリンも包含することが理解されるだろう。得られたデキストリンは、常のデンプンに基づいたデキストリンの有利な性質をすべて有し、高められた安定性および向上された粘着性を兼ね備える。

【0035】

上述のように、デキストリンの重要な用途の一つは、接着剤としての利用に関する。この分野において、本発明に従って調整されたデキストリンは、非常に有利な結果を導く。

10

【0036】

従来、デキストリンは、ほとんどが紙基質のためであるが、接着剤として、広く使用されてきた。デキストリンは、硬化時間がやや長い。これは、接着剤が凝固するように、すなわち接着剤が縮合、重合、加硫、ゲル化、水化または揮発性構成要素の蒸発のような化学的または物理的反応によって固定されたり、または硬くなったりした状態に変わるように、熱、圧力またはこれらの組み合わせが適用される間の時間である。この長い硬化時間のために、デキストリンは、接着剤産業において、ポリ酢酸ビニル、ポリビニル・アルコールのような合成して調整されたポリマーに置換されてきた。

【0037】

やがて、本発明に従ったデキストリンが、現在市場にある合成接着剤と競うことができることがわかった。デンプンの乾燥基質に基づいて少なくとも95重量%のアミロペクチンを含むアニオンデンプン、又はこのデンプンの誘導体から調整されるデキストリンの安定した溶液が、接着剤として使用された場合に、在来の天然のデンプンから調整される白色および黄色デキストリンよりも、はるかに硬化時間が短い。

20

【0038】

デンプンの乾燥基質に基づいて少なくとも95重量%のアミロペクチンを含む、上記で説明したデンプンの誘導体、特にエーテル化により得られる誘導体は、接着剤として使用するのに、非常に適していることがわかった。これらは必要な硬化時間が通常のデンプンから調整されるデキストリンに基づく接着剤よりも短い。さらに、上記で説明した、デキストリン化工程の間に疎水性化合物の存在することは、本発明に従って調整されるデキストリンの接着性能および効果時間に非常に有益な効果を有していることがわかった。1-オクタノールまたは尿素の存在下において、アミロペクチン デンプンまたはタピオカデンプンから調整されるデキストリンの使用により、非常に良好な結果が達成された。

30

【0039】

本発明に従ったデキストリンが接着剤として使用することができる基質は、どんな物質でもよい。しかし、いくらか親水性の物質から成る基質と接着した場合に、最も良好な結果が得られる。適当な基質は、紙、ボール紙、鉱物質顔料、いくつかのプラスチック物質などを含む。好適には、基質は紙またはボール紙物質から成る。切手または封筒のような再び湿らせることができる紙について、本発明に従ったデキストリンの使用により、特に良好な結果が得られた。

40

【0040】

本発明に従ったデキストリンを接着剤として使用するために、適当な剤へと製剤しなければならない。剤の組成は、接着剤が適用される環境と、基質の物質による。在来のデキストリンを接着剤として使用することについての一般的な知識に基づいて、当業者は適当な製剤を選択することができる。在来のデキストリンの接着剤の製剤の概要は、例えば“*The Handbook of Adhesives, Starch and its Derivatives*”, Ed. J. Skeist, Ch.12, pp. 170-180, Reinhold Publishing Corp. Chapman & Hall, London, 1962年、“*Experiments on the Preparation of Water-reactive Adhesive based on Starch*”, K. Nitzl, H. Koller, H. G. Koch, *Adhesion*, Vol. 22, No. 12, pp. 396-398, 401-402, 1978年、ま

50

たは“Animal, Vegetable or Mineral, 325 Adhesive and their Applications”, B. Guise, Packaging, Rickmansworth, Vol. 67, No. 4, pp, 8-11, 1996年でみることができる。

【0041】

デキストリンのもう一つの重要な用途は、紙産業に関する。この分野において、本発明に従って調整されたデキストリンの使用は、紙製造におけるコーティングまたは表面のサイジングに使用された場合、有利な結合および機械的性質を導く。デキストリンに基づいたアミロペクチンの向上された接着性は、紙の性質を向上させ、紙製造におけるコーティングまたは表面のサイジング段階の間、より良好な機械的性質を導く。本発明に従って調整されたデキストリンは、鉱物性顔料のように、紙のコーティングに使用される化合物と両立することがわかった。本発明のデキストリンは、在来のデキストリンに利用されているやり方と似た方法で、紙産業において使用することができる。紙産業におけるデキストリンの使用の説明のために、“The Coating Processes, by the Coating Process Committee of the Coating and Graphic Arts Division Committee Assignment No. 1571-.870110.02”, J. C. Walter, Tappi Press, Atlanta, 1993年および“Starch and Starch Products in Paper Coating, A project of the Coating Binders Committee of The TAPPI Coating and Graphic Arts Division”, ed. R. L. Kearney, H. W. Maurer, Tappi Press, Atlanta, 1990年が参考文献として挙げられる。

10

【0042】

本発明に従ったデキストリンはさらに、繊維産業において使用することができる。特に、本発明のデキストリンの向上された粘性安定性および良好な塗膜形成性質は、本発明のデキストリンの液体仕上げ剤としての使用を可能にする。仕上げ工程はそれ自体、布に向上されたグリップを与える。また、単位面積あたりの質量も増加する。仕上げ剤に基づくデンプンの使用に典型的なのは、剛性の強化である。本発明に従ったデキストリンは、典型的なパッドへの適用に、非常に適していることがわかった。このような方法により製造された製品は、例えば作業服、室内装飾用品、ベッド・リネンおよび不織布である。繊維産業における仕上げ工程の検討および仕上げ剤の適用のために、H. K. Rouetteによる“Lexicon fur Textilveredelung”, bands 2 and 3, Laumann Verlag, Dullman, 1995年が参照文献として挙げられる。

20

【0043】

ここで、本発明は、次の制限的でない例によって、さらに明らかにされる。

30

【0044】

例I アミロペクチンデキストリンの調整

Hobart mixer内で、698 g (600 gの乾燥物質)のアミロペクチンジャガイモデンプン(アミロペクチン含量が98重量%より大きい)が、水に453mgのHClを入れた溶液158 gと30分間混合された。混合物は、4で16時間、平衡化され、Retsch流動床乾燥器内において、含水量3.9%になるまで、60~80で2時間乾燥された。水に懸濁して測定した混合物(2部の水に対して1部の混合物)のpHは、2.94であった。混合物は、流動床反応器内において、165で2時間加熱され、明るい黄色の粉末を生じた。粘度、粘性安定性および接着性能が、例VIに説明されているようにテストされた。

40

【0045】

例II アミロペクチン/オクタノールデキストリンの調整

Hobart mixer内で、588 g (500 gの乾燥物質)のアミロペクチンジャガイモデンプン(アミロペクチン含量が98重量%より大きい)が、水に366mgのHClを入れた溶液126 gと混合された。添加が完了した後、62.3 gの1-オクタノールが攪拌されながら滴状で添加された。全攪拌時間は30分間であり、混合物は、4で16時間、平衡化され、Retsch流動床乾燥器内において、含水量3.1%になるまで、60~80で2時間乾燥された。水に懸濁して測定した混合物(2部の水に対して1部の混合物)のpHは、2.78であった。混合物は、流動床反応器内において、165で2時間加熱され、明るい黄色の粉末を生じた。粘度、粘性安定性および接着性能が、例VIに説明されているようにテストされた。

50

【0046】

例III カチオン性アミロペクチンデキストリンの調整

Hobart mixer内で、723 g (600 gの乾燥物質)のカチオン性アミロペクチンジャガイモデンプン (MS(ヒドロキシプロピルトリメチル・アンモニウム)約0.045) (アミロペクチン含量が98重量%より大きい)が、水に1022mgのHClを入れた溶液134 gと30分間混合された。混合物は、4 で16時間、平衡化され、Retsch流動床乾燥器内において、含水量2.6%になるまで、60~80 で2時間乾燥された。水に懸濁して測定した混合物(2部の水に対して1部の混合物)のpHは、2.57であった。混合物は、流動床反応器内において、165 で2時間加熱され、明るい黄色の粉末を生じた。粘度、粘性安定性および接着性能が、例VIに説明されているようにテストされた。

10

【0047】

例IV 硫酸、リン酸および尿素の存在下におけるアミロペクチンジャガイモデンプンのデキストリニゼーション

Hobart mixer内で、646 g (550 gの乾燥物質)のアミロペクチンジャガイモデンプン (アミロペクチン含量が98重量%より大きい)が、111 gの水に103 gの尿素、41.2 gの85%リン酸、16.9 gの硫酸(100%)を入れた溶液と30分間混合された。混合物は、4 で16時間、平衡化され、Retsch流動床乾燥器内において、含水量5.0%になるまで、60~80 で2時間乾燥された。混合物は、流動床反応器内において、120 で0.5時間加熱され、灰色がかった白色の粉末を生じた。粘度、粘性安定性および接着性能が、例VIに説明されているようにテストされた。

20

【0048】

例V 硫酸、リン酸および尿素の存在下におけるカチオン性アミロペクチンジャガイモデンプンのデキストリニゼーション

Bear mixer内で、1836 g (1500 gの乾燥物質)のカチオン性ジャガイモデンプン (MS(ヒドロキシプロピルトリメチル・アンモニウム)約0.035)が、187.5 gの尿素、27.5 gの硫酸および230 gの水を含む溶液と60分間混合された。混合物は、4 で16時間、平衡化され、Retsch流動床乾燥器内において、含水量1.3%になるまで、60~90 で1.25時間乾燥された。混合物は、流動床反応器内において、145 で1.25時間加熱され、灰色がかった白色の粉末を生じた。粘度、粘性安定性および接着性能が、例VIに説明されているようにテストされた。

30

【0049】

例VI 接着性能

【0050】

黄色デキストリンの溶解

純水とデキストリン化されたデンプンが、質量比1:1で、容器(370ml)内において、室温で混合された。2000~4000mPa.s.の間の粘性レベルを得るために、必要なときは、別の割り当ての純水が添加される。混合物は、次に湯せん内で、200ppmで連続的に攪拌されながら、80 で30分間加熱される。攪拌機は、長方形の構造になっており、表面に均一に分割された8ホールを含む(ホール毎の直径は10mm)。残りの溶液は、20 で冷却され、冷蔵庫内で、20 で3ヶ月貯蔵された。

40

【0051】

乾燥固体

デキストリン溶液の濃度は、屈折計により(Atago AX-1000, 20)決定され、ブリックス値として表される。

【0052】

粘性および粘性安定性

デキストリン溶液の粘性は、粘度計(Brookfield RTV-DV, 20rpm, 20秒後に読取り)により決定される。粘性は、粘性安定性のプロファイルを確立するために、時間の中で様々な瞬間における粘性が決定された。これは、20 において溶解された後、1日、7日および14日のときに行われた。

50

【0053】

実施上の接着力

Fipago-Adhension tester (システムPKL) によって行われる引っ張りテスト法に従って、実施上の接着力が決定された。試験は、 23 ± 1 において、相対湿度 $50 \pm 2\%$ に保つことができる条件の部屋で行われる。紙の接着剤付着面は、同じ条件下に置かれる。デキストリン溶液は、調整時から16~24時間後にテストされる。デキストリン溶液の薄い膜 ($60 \mu\text{m}$) が、ワイヤ巻取りロッドにより、標準的なクラフト紙サンプル (寸法: $70\text{g}/\text{m}^2$ 、 $200 \times 30 \text{ mm}$) の篩側に適用された。接着剤を塗られた紙は、即座にもう一つのクラフト (寸法: $200\text{g}/\text{m}^2$ 、 $100 \times 55 \text{ mm}$) 接着剤付着面 (フェルト側) の頂部に置かれる。この実験において、開時間は、3秒に設定される。閉時間は、5~90秒の間隔内で変化する。いずれのデキストリンも、少なくとも5回の異なった閉時間により特徴付けられ、おおよそS字状の曲線を描く。この曲線は、閉時間の関数として、結合強度を超えるために必要とされる仕事を表す。繊維の切れが観察されたすべての場合において、60cジュール (60 cJoule) において、接着剤付着面の凝集破壊があった。従って、60cジュールにおける閉時間は、比較推論のために使用される比較推論のために使用される、異なったデキストリンサンプルまたはその他の接着剤の間の接着率、設定時間を識別する任意値として使用される。

10

【0054】

物質

比較目的で、次の製品が使用された。

- Enziflex L72という名前の、合成フォルダー接着剤 (Scholten Lijmen B. V.)。この接着剤は、水溶性ポリマーおよびポリマー分散に基づく。乾燥固体: 44%、粘性: 4000 mPa.s (Brookfield RVF、20、20rpm)、pH4.5、外観: 白色の液体。
- AVEDEX 36LAC14 (AVEBE b. a.) という名前の、低粘性黄色デキストリン。
- GUMSTAR B 1829 N (AVEBE b. a.) という名前の、中粘性黄色デキストリン。
- タイプA₁という名前の、通常のジャガイモデンプンが使用されたということを除いては、例Iに説明したように実験的に調整された黄色デキストリン。
- タイプA₂という名前の、例Iに従って実験的に調整された黄色デキストリン。
- タイプBという名前の、例IIに従って実験的に調整された黄色デキストリン。
- タイプCという名前の、例IIIに従って実験的に調整された黄色デキストリン。
- タイプDという名前の、カチオン性アミロペクチンジャガイモデンプンが使用されたということを除いては、例IIに従って実験的に調整された黄色デキストリン。
- タイプEという名前の、例IVに従って実験的に調整された黄色デキストリン。
- タイプFという名前の、例Vに従って実験的に調整された黄色デキストリン。
- タイプWという名前の、含ロウトウモロコシデンプンが使用されたということを除いては、例Iに従って実験的に調整された黄色デキストリン。

20

30

【0055】

性能

粘性安定性および実施上の接着力に関するデキストリンの性能は、表1に要約されている。

【0056】

40

【表1】

粘性安定性、実施上の接着力

	[Bx%]	粘性〔mPa.s〕				実施上の接着力	
		日数				60cJにおける設定時間	
		1	7	14	100	[s]	
A ₁	54	11800	固体	固体	固体	19	
A ₂	54	4080	30000	78000	固体	23	
B	53	1150	2260	3050	4163	29	10
C	50	825	1429	37501	3750	35	
D	50	2880				23	
E	42	2880	6750	37000	固体	26	
F	38	3093	3316	3585	7353	18	
W	45	16200	固体	固体	固体	27	
36LAC14	62	4239	5062	6224	77279	50	
L72	44	4000	4000	4000	4000	13	20
B1829N	38	7762	85053	固体	固体	20	

¹ : 3ヶ月後に読取り。

【0057】

例VII 貯蔵寿命性能

黄色デキストリンの選択された群の貯蔵寿命性能の評価のために、いくつかの製品の長期間（最大180日）に渡る粘性の安定性（粘性安定性）が決定された。選択は設定時間に基づき、判定基準は25秒またはそれより短い時間であった。粘性安定性および設定時間の決定に使用された方法は、例VIで説明した方法と同じである。

【0058】

物質

比較目的で、次の製品が使用された。

- GUMSTAR B 1829 N (AVEBE b. a.) という名前の、中粘性黄色デキストリン。
- AVEDEX 36LAC14 (AVEBE b. a.) という名前の、低粘性黄色デキストリン。
- タイプA₁という名前の、通常のジャガイモデンプンが使用されたことを除いては、例Iに説明したように実験的に調整された黄色デキストリン。
- タイプA₂という名前の、例Iに従って実験的に調整された黄色デキストリン。
- タイプFという名前の、例Vに従って実験的に調整された黄色デキストリン。

【0059】

結果は、表2に示されている。

【0060】

【表2】

粘性安定性、実施上の接着力

30

40

	粘性 (mPa.s)	実施上の接着力			
		60cJ における設定時間			
	日数				
	(Bx%)	14	100	180	[s]
A1	54	固体	固体	固体	19
A2	54	78000	固体	固体	23
F	38	3585	7353	14470	18
36LAC14	62	6224	77279	>>100,000	50
B1829N	38	固体	固体	固体	20

フロントページの続き

(74)代理人 100142929

弁理士 井上 隆一

(74)代理人 100114340

弁理士 大関 雅人

(72)発明者 マアス・アウグスティヌス・アーノルダス・マリア

オランダ国ハレン、エヌ・エル - 9 7 5 3 ビー・エックス、デ・リー・7

(72)発明者 ホップマン・ヨハヌッデス・コーネリス・ペトルス

オランダ国マッカム、エヌ・エル - 8 7 5 4 ケー・シー、デ・ギーレン 2 エイ

(72)発明者 ケッセルマンズ・ロナルド・ペーター・ウィルヘルムス

オランダ国アンネン、エヌ・エル - 9 4 6 8 エイチ・ケー、クロムカムペン 1 1

審査官 福井 悟

(56)参考文献 特表平 0 6 - 5 0 0 5 9 9 (J P , A)

特開昭 5 5 - 0 0 0 0 3 6 (J P , A)

米国特許第 0 3 4 0 8 2 1 4 (U S , A)

O.B.Wurzburg , MODIFIED STARCH:PROPERTIES AND USES , CRC Press , 1 9 8 7 年 , 21-40

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08B 1/00-37/18

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)