



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



FI000114986B

(10) FI 114986 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.02.2005

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08B 31/04, C08L 3/06

(21) Patentihakemus - Patentansökning

971912

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

05.05.1997

(24) Alkupäivä - Löpdag

30.10.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

24.06.1997

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/JP95/02218

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

08.11.1994 JP 6-273679 P

08.06.1995 JP 7-142029 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Japan Corn Starch Co., Ltd, 20-19, Marunouchi 2-chome, Naka-ku, Nagoya-shi, Aichi 460, JAPAN, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Tanaka,Hideyuki, c/o Japan Corn Starch Co., Ltd Research & Development Division, 1, Tamatsuura-cho, Hekinan-shi, Aichi 447, JAPAN, (JP)

2 •Utsue,Isamu, , c/o Japan Corn Starch Co., Ltd Research & Development Division, 1, Tamatsuura-cho, Hekinan-shi, Aichi 447, JAPAN, (JP)

3 •Okumura,Yasuhito, , c/o Japan Corn Starch Co., Ltd Research & Development Division, 1, Tamatsuura-cho, Hekinan-shi, Aichi 447, JAPAN, (JP)

4 •Tanaka,Hiroshi, , c/o Japan Corn Starch Co., Ltd Research & Development division, 1, Tamatsuura-cho, Hekinan-shi, Aichi 447, JAPAN, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä tärkkelysestereiden valmistamiseksi, tärkkelysesterit ja tärkkelysesterikoostumukset
Förfarande för framställning av stärkelseestrar, stärkelseestrar och stärkelseestersammansättningar

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää tärkkelysesterin valmistamiseksi tärkkelyksen reaktiolla vinyyliesterin kanssa, jossa on C₂-C₁₈-esteriryhmä, esteröintikatalyytin läsnäollessa ei-vesipitoisessa orgaanisessa liuottimeksa. Esteröity tärkkelys on biohajoava, sillä on korkea substituoitumisaste, molekyylipaino ja vedenkestävyys, ja siitä saadaan muovattuja esineitä, jotka ovat erinomaisia mekaaniselta kestävyydeltään ja fysikaalisilta ominaisuuksiltaan.

Uppfinningen avser en metod att framställa stärkelseester genom reaktion av stärkelsen med vinylester, som har en C₂-C₁₈-estergrupp, i närvaro av en förestringskatalyt i en icke-vattenhaltig organisk lösning. Den förestrade stärkelsen är biodegraderbar, den har en hög substitueringsgrad, molekylvikt och vattenbeständighet, och den kan formas till föremål som har mycket större mekanisk hållfasthet och bättre fysikaliska egenskaper.

MENETELMÄ TÄRKKELYSESTEREIDEN VALMISTAMISEKSI, TÄRKKELYSESTERIT, JA TÄRKKELYSESTERIKOOSTUMUKSET

Tekniikan taso

5

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää tärkkelysestereiden valmistamiseksi käyttäen vinyyliesteriä esteröintiaineena, näitä tärkkelysestereitä sekä koostumuksia, jotka sisältävät tärkkelysestereitä. Erityisesti tämä keksintö koskee menetelmää vedenkestävien tärkkelysestereiden valmistamiseksi, joilla on korkea substituoitumisaste, suuri molekyyli-paino ja suuri mekaaninen kestävyys, näitä tärkkelysestereitä ja tärkkelysesterikoostumuksia.

10

15

Suosittuna synteesireaktiona alhaisen substituoitumisasteen omaavien tärkkelysestereiden (DS ei ole suurempi kuin 1,0) saamiseksi tunnetaan menetelmä, jossa käytetään vinyyli-asetaattia esteröintiaineena vesipitoisessa lietefaasissa. (Katso "Handbook of Starch Science", 1st Edition, 1st Print, sivu 505, julkaisija Asakura Shoten Co., heinäkuu 1977).

20

25

Toisaalta synteettisenä reaktiona korkean substituoitumisasteen omaavien tärkkelysestereiden valmistamiseksi tunnetaan happoanhydridin ja tärkkelyksen reaktio pyridiinissä dimetyyliaminopyridiini- tai alkalimetallisuolakatalyytin läsnäollessa. (Katso "Starch Chemistry & Technology" sivut 332-336, kirjoittaja Whistler ja julkaisija Academic Press.)

30

35

Muina keinoina korkean substituoitumisasteen omaavien tärkkelysestereiden valmistamiseksi tunnetaan menetelmä, jossa tärkkelyksen annetaan reagoida happoanhydridissä lämpötilassa, joka ei ole alempi kuin 100°C, alkalimetallihydroksidin vesiliuoksen toimiessa katalyyttinä, jonka jälkeen puhdistetaan saatu esteri alkoholilla, kuin myös näin valmistettu tärkkelysesteri. (Katso japanilainen nähtäväksi-pantu patenttijulkaisu nro 5-508185.) Tässä nähtäväksipannussa hakemuksessa viitataan koostumukseen, joka sisältää

siinä valmistettua tärkkelysesteriä ja pehmenysainetta, joka vaikuttaa erityisesti tärkkelysesteriin (vaikutus on geeliytumisen aikaansaaminen tärkkelystesterin kanssa).

- 5 Vielä muuna keinona tärkkelysestereiden valmistamiseksi, joilla on korkea substituoitumisaste, tunnetaan menetelmä, jonka ovat esittäneet A.M. Mark ja C.L. Mehltretter akateemisessa lehdessä "Die Starke" (maaliskuun numero, sivu 73, 1972), joka on hyvin suuressa määrin samanlainen menetelmä
10 kuin se, joka on julkaistu japanilaisessa nähtäväksipannussa julkaisussa nro 5-508185.

- Edellämainituissa menetelmissä korkean substituoitumisasteen omaavien tärkkelystestereiden valmistamiseksi on este-
15 röivien aineiden tehokas hyödyntäminen kuitenkin alhainen eli noin 40%, ja glykosidisidokset (olennaisesti alfa-1-4-sidos) valmistetuissa tärkkelysestereissä hydrolysoituvat orgaanisen hapon vaikutuksesta, joita syntyy sivutuotteina, tai pienen vesimäärän vaikutuksesta, jota on laimennusliu-
20 ottimessa, tai veden vaikutuksesta, joka täytyy lisätä reaktiojärjestelmään yhdessä katalyytin kanssa antamaan matalamolekyyllipainoisia tärkkelysestereitä. Jopa silloin, jos näiden matalamolekyyllipainoisten tärkkelysestereiden muodostuminen voitaisiin estää niin suuressa määrin kuin mahdollista jollakin tavalla, on silti mahdotonta toteuttaa
25 aiottu stökiometrinen kasvu valmistettavan tärkkelysesterin molekyyllipainossa lähtötärkkelyksen molekyyllipainoon nähden.

- Haluttaessa estää matalamolekyyllipainoisten tärkkelysestereiden muodostuminen hydrolyysin vaikutuksesta tunnetaan menetelmä, jossa aluksi lisätään emäksistä suolaa kuten natriumbikarbonaattia tai vastaavaa reaktioliuottimeen. Jopa tätä menetelmää käytettäessä valmistettavien tärkkelysestereiden molekyyllipaino alenee noin 1/3. Sen vuoksi
30 tämä keino ei ole niin tehokas.

Edellämainituilla tunnetuilla menetelmillä (kuten tärkkelysestereiden valmistusmenetelmät, jotka on esitetty japanilaisessa nähtäväksi pannussa patenttijulkaisussa nro 5-508185 tai A.M. Markin ja C.L. Mehltreterin julkaisussa, jne.) valmistettavat tärkkelysesterit voitaisiin muotoilla tärkkelysjohdannaismuovoksiksi, jotka ovat melko hyviä, mitä tulee vedenkestävyyteen ja mekaanisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Käytännössä kuitenkin halutaan saada tärkkelysjohdannaismuovoksia, jotka täyttävät seuraavat vaatimukset.

(1) Tärkkelysjohdannaismuovokset, joilla on vielä suurempi mekaaninen kestävyys ja vielä paremmat fysikaaliset ominaisuudet.

(2) Tärkkelysjohdannaismuovokset, joilla on vielä alhaisempi herkkyys vedelle (tai höyrylle). (Toisin sanoen, tärkkelysjohdannaismuovokset, joiden mekaanisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin vesi tai ilmassa oleva kosteus vaikuttaa vain vähän.)

(3) Tärkkelysjohdannaismuovokset, joita voidaan valmistaa vähäisin kustannuksin.

Mitä tulee kohtaan (3), tuotantokustannusten rajoittaminen rajoittui tekniikan tasossa käytettävien esteröintiaineiden matalatehoisen hyväksikäytön vuoksi.

Kun tavanomaisella menetelmällä (jossa käytetään alifaattista happoanhydridiä tai alifaattisia happohalogenideja) valmistetut korkean substituotumisasteen omaavat tärkkelysesterit sekoitetaan biohajoavien polyestereiden, polyvinyylialkoholien (PVAL), polyvinyyliasetaattien (PVAC), selluloosa-asetaattien, jne. kanssa, seoksista muovattujen muovosten mekaanisia ominaisuuksia voitaisiin jossain määrin parantaa. Kuitenkin, kun mekaanisessa kestävyudessa tapahtuvaa muutosta muovoksissa, jotka on muovattu vain tärkkelysesteristä sekä muovoksissa, jotka on muovattu vain

hartsista, jota edustaa suora viiva, joka on syntynyt yhdistämällä edellisen mekaanisen kestävyyspisteen jälkimmäisen mekaanisen kestävyyspisteen kanssa, verrataan mekaanisen kestävyysmuutokseen muovoksissa, jotka on

5 muovattu tärkkelysesterin ja hartsin seoksista, jotka on valmistettu eri sekoitussuhteissa, jälkimmäinen on piirretty alemmaksi kuin edellinen (katso hakemuksen esimerkkiä 2 ja vertailuhakemusesimerkkiä 2). Tämä johtuu huonosta yhteensopivuudesta tavanomaisella menetelmällä valmistetun

10 tärkkelysesterin ja hartsin välillä. Vaikkakaan asiaa ei tähän mennessä vielä ole selvitetty, syynä siihen, miksi tärkkelysesterillä ja hartsilla on niin erilainen yhteensopivuus, voidaan pitää tärkkelysesterin molekyylirakenteen sisäistä eroa, eli toisin sanoen eroa tärkkelysesterin

15 molekyylipainossa ja substituoituneiden esterijäännösten molekyylinsisäistä jakautumista tärkkelysesterissä, huonoa yhteensopivuutta tärkkelysesterin ja pehmenysaineen välillä, pehmenysaineen maksimaalista määrää, joka tärkkelysesteriin voidaan käyttää, eroa leikkausviskositeetissa tärkkelysesterin ja pehmenysaineen välillä, johon vaikuttaa

20 tärkkelysesterin molekyylipaino ja tärkkelysesteriin käytetävän pehmenysaineen maksimimäärä, jne. Tällä tekniikan alueella on voimakas halu toteuttaa vedenkestäviä, biohajoavia ja termoplastisia tärkkelysestereitä tai tärkkelysjohdannaisia, jotka pystytään muovaamaan muovoksiksi, joiden mekaaniset ja fysikaaliset ominaisuudet eivät alene tai alenevat vain vähän.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Tämän keksinnön menetelmälle tärkkelysestereiden valmistamiseksi ja tärkkelysestereille on tunnusomaista se, että esteröintiaineena käytetään vinyyliesteriä, jossa esterijäännöksessä on 2-18 hiiliatomia, ja tämän annetaan reagoi-

30 da tärkkelyksen kanssa ei-vesipitoisessa orgaanisessa liuottimessa esteröivän katalyytin läsnäollessa, kuten tässä jäljessä kuvataan yksityiskohtaisesti. Tämän keksinnön tärkkelysesterikoostumuksille on tunnusomaista se, että ne

35

koostuvat olennaisesti tärkkelysesteristä ja ainakin yhdestä tai useammasta esterityyppisestä pehmittimestä, joilla on suuri yhteensopivuus esterin kanssa, ja joita myös kuvataan tässä jäljessä. Tällä näistä aineksista muodostuvalla keksinnöllä on seuraavat vaikutukset, kuten tässä jäljessä mainittujen esimerkkien ja vertailuesimerkkien avulla tullaan vahvistamaan.

10 1) Esteröintiaineen tehokas hyväksikäyttö on 50% tai enemmän.

15 2) Keksinnön tärkkelysesterikoostumukset voidaan muovata muovoksiksi, joilla on paljon suurempi mekaaninen kestävyys kuin muovoksilla, jotka on muovattu tavanomaisista tärkkelysesterikoostumuksista. Tämä johtuu siitä, että tämän keksinnön tärkkelysestereillä on äärettömän suuri molekyylipaino, jota tavanomaisilla menetelmillä valmistettavilla tärkkelysestereillä ei voisi olla, tai toisin sanoen tämän keksinnön tärkkelysestereiden molekyylipaino kasvaa suuremaksi kuin lähtötärkkelysten (modifioimattomia tärkkelyksiä, kevyesti modifioituja tärkkelyksiä) molekyylipaino esteröitymisen vuoksi, vaikka yllättäen tärkkelysestereiden substituotumisaste on korkea.

25 3) Lisäksi täysin erilailla kuin tavanomaisilla menetelmillä valmistetuilla tärkkelysestereillä, tämän keksinnön menetelmällä valmistetuilla tärkkelysestereillä on hyvä yhteensopivuus synteettisten hartsien ja pehmittimien kanssa. Sen vuoksi, kun tämän keksinnön tärkkelysestereitä yhdistetään synteettisten hartsien ja pehmittimen kanssa, kuten niiden kanssa, jotka edellä on mainittu, ja muovataan muovoksiksi, muovoksilla on huomattavasti suurempi mekaaninen kestävyys vastaten komponenttien sekoitussuhteita tai niillä on paljon suurempi mekaaninen kestävyys kuin se mekaaninen kestävyys, joka ennakoitiin sekoitussuhteista. Näistä johtuen voidaan sanoa, että tämän keksinnön tärkkelysesterit ovat uusia ja eroavat tärkkelysestereistä, jotka val-

mistetaan tavanomaisilla menetelmillä molekyylin ominaisuuksien ja molekyyliarakenteiden suhteen.

5 Kun vinyyliesteri, jota käytetään esteröintiaineena, toimii myös reaktion väliaineena (reaktioliuottimena) tässä keksinnössä, ei tarvita mitään erityistä vaihetta liuottimen poistamiseksi reaktiotuotteesta, ja matalmolekyyllipainoisten tuotteiden syntyminen paljolti hidastuu.

10 Lyhyt kuvaus piirroksista

Kuva 1. Tämä on graafinen esitys, joka esittää tärkkelys-esteri/polykaprolaktoni-sekoitussuhteen ja vetolujuuden välisen suhteen.

15

Kuva 2. Tämä on graafinen esitys, joka esittää tärkkelys-esteri/selluloosa-asetaatti-sekoitussuhteen ja vetolujuuden välisen suhteen.

20 Edullisten toteutusmuotojen kuvaus

Tämän keksinnön menetelmiä kuvataan tässä jäljessä yksityiskohtaisesti. Ellei muuten ole erityisesti mainittu, formulointiyksiköt, johon tässä jäljessä viitataan, ovat paino-yksiköitä.

25

(1) Lähtöainetärkkelys, joka on tarkoitus esteröidä esteröidyksi tärkkelykseksi, on (i) modifioimattomia tärkkelyksiä maarungoista, kuten maissitärkkelys, runsaasti amyloosia sisältävä maissitärkkelys, vehnätärkkelys, jne., (ii) modifioimattomia tärkkelyksiä maanalaisista osista, kuten perunatärkkelys, tapiokatärkkelys, jne., (iii) modifioituja tärkkelyksiä, joita saadaan matala-asteisella esteröinnillä, eetteröinnillä, hapetuksella, happokäsittelyllä tai dekstrinoimalla näitä tärkkelyksiä, jne. Näitä käytetään yksinään tai yhdistelminä niistä.

30

35

(2) Vinyyliesteri, jota on tarkoitus käyttää esteröivänä aineena, on sellainen, että sen esterijäännöksessä on 2-18 hiiliatomia, edullisesti 2-7 hiiliatomia. Tätä käytetään yksinään tai yhdistelmänä kahdesta tai useammasta. Vinyyliesterit, joissa jäännöksessä on enemmän kuin 18 hiiliatomia, ovat epäsuosittuja, koska niiden kanssa reaktion tehokkuus vähenee, vaikka niiden tehokas hyödyksikäyttö on korkea. On edullista, että vinyyliesterissä olevassa esterijäännöksessä on 2-7 hiiliatomia, koska reaktion tehokkuus esterin kanssa pidetään korkealla tasolla (70%:ssa tai enemmän).

Konkreettisia esimerkkejä ovat seuraavat esterit (joissa suluissa oleva numero osoittaa esterijäännöstä muodostavien hiiliatomien lukumäärää). Näistä vinyyliasetatti ja vinyylipropionaatti ovat erityisen edullisia, koska ne kykenevät säilyttämään suuren reaktiotehokkuuden.

(i) Vinyyliesterit tyydyttyneestä alifaattisesta karboksyylihaposta, kuten vinyyliasetatti (C2), vinyylipropionaatti (C3), vinyylibutanoaatti (C4), vinyylikaproaatti (C6), vinyylikaprylaatti (C8), vinyylilauraatti (C12), vinyylipalmitaatti (C16), vinyylistearaatti (C18), jne.; tai vinyyliesterit tyydyttymättömistä alifaattisista hapoista, kuten vinyyliakrylaatti (C3), vinyylikrotonaatti (C4), vinyyliisokrotonaatti (C4), vinyylioleaatti (C18), jne.

(ii) Käyttökelpoisia ovat myös vinyyliesterit aromaattisista karboksyylihapoista, kuten vinyylibentsoaatti, vinyylip-metyylibentsoaatti, jne.

(3) Yhtenä vaihtoehtona ei-vesipitoisesta orgaanisesta liuottimesta käytetään vinyyliesteriä orgaanisena liuottimena.

Tässä toteutusmuodossa ei tarvita erityistä liuottimen poistovaihetta reaktiotuotteesta tuotteen puhdistamiseksi. Tämän tyyppistä reaktiojärjestelmää ei ole käytetty tavanomaisilla vinyyliestereillä suoritettussa esteröinnissä.

Tämä toteutusmuoto on edullinen, koska matalamolekyyllipainoisten tärkkelysestereiden muodostus estyy ja reaktion tehokkuus vinyyliesterin kanssa paranee. Tähän toteutusmuotoon käyttökelpoinen vinyyliesteri rajoittuu kuitenkin vain nestemäiseen (mukaanlukien myös sulatettu), ja reaktio vinyyliesterin kanssa on usein jonkin verran epätasainen.

Esimerkkeinä vinyyliesteristä, joka on käyttökelpoinen tässä toteutusmuodossa, viitataan edellä mainittuihin.

(4) Toisessa ei-vesipitoisen orgaanisen liuottimen toteutusmuodossa reagoivaa ainetta, vinyyliesteriä, ei käytetä eikä voida käyttää ei-vesipitoisena orgaanisena liuottimena.

Tämä toteutusmuoto, jossa käytetään ei-vesipitoista orgaanista liuotinta paitsi vinyyliesteriä, on mukavampi kuin edellinen toteutusmuoto, jossa orgaanisena liuottimena käytetään vinyyliesteriä, koska reaktioliuoksen konsentraatiota ja reaktion nopeutta voidaan paljon helpommin kontrolloida riippumatta käytetyn vinyyliesterin lajista, ja koska reaktio tapahtuu paljon tasaisemmin. Tämä toteutusmuoto vaatii kuitenkin vaiheen, jossa liuotin erotetaan ja poistetaan vinyyliesteristä.

Tässä toteutusmuodossa käytettynä ei-vesipitoisena orgaanisena liuottimena mainitaan (i) polaariset liuottimet, jotka liuottavat tärkkelyksiä, kuten dimetyylisulfoksidi (DMSO), dimetyyliformamidi (DMF), pyridiini, jne.; tai (ii) polaariset liuottimet, jotka eivät liuota tärkkelyksiä, mutta liuottavat syntyneitä vinyyliestereitä ja esteröityjä tärkkelyksiä (tai ovat yhteensopivia niiden kanssa), (mutta eivät reagoi vinyylestereiden kanssa), kuten etyyliasetaatti, asetoni, jne. Näitä liuottimia käytetään yksinään tai yhdistelminään.

Erityisesti ovat edullisia tärkkelystä liuottavat ei-vesipitoiset orgaaniset liuottimet, kuten DMSO, DMF, pyridiini, jne. reaktion tehokkuuden ja reaktion tasaisuuden suhteen.

- 5 (5) Esteröintikatalyytti voidaan valita seuraavista ryhmistä: (i) hydroksidit ja/tai mineraalihapposuolat tai orgaaniset happosuolat tai karbonaatit mistä tahansa metallista valittuna alkalimetalleista, maa-alkalimetalleista ja amfoteerisista metalleista, (ii) orgaaniset välikerrossiirtymä-
- 10 katalyytit ja (iii) aminoyhdisteet, kuten jäljessä esitetyt. Näistä ryhmän (i) jäsenet ovat edullisia niiden kanssa tapahtuvan reaktion tehokkuuden ja kustannustensa suhteen.

(i) Alkalimetallihydroksidit, kuten natriumhydroksidi, kaliumhydroksidi, litiumhydroksidi, jne.; orgaanisten happojen ja alkalimetallien suolat, kuten natriumasetaatti, natriumpropionaatti, natrium-p-tolueenisulfonaatti, jne.; maa-alkalimetallihydroksidit, kuten bariumhydroksidi, kalsiumhydroksidi, jne.; orgaanisten happojen ja maa-alkalimetallien suolat, kuten kalsiumasetaatti, kalsiumpropionaatti, barium-p-tolueenisulfonaatti, jne.; mineraalihapposuolat, kuten natriumfosfaatti, kalsiumfosfaatti, natriumbisulfiitti, natriumbikarbonaatti, kaliumsulfaatti, jne.; amfoteeristen metallien happamat suolat tai hydroksidit, kuten natriumaluminaatti, kaliumsinkaatti, alumiinihydroksidi, sinkkihydroksidi, jne.; karbonaatit, kuten natriumkarbonaatti, kaliumbikarbonaatti, jne.

15

20

25

(ii) Aminoyhdisteet, kuten dimetyylipyridiini, dimetyyliaminoetikkahappo, jne.

30

(iii) Kvaternääriset ammoniumyhdisteet, kuten N-trimetyyli-N-propyyliammoniumkloridi, N-tetraetyyliammoniumkloridi, jne.

35

(6) On toivottava, että edellämainittu katalyytti on edeltäkäs in suotautunut lähtötärkkelykseen ennen sen esteröintiä, jos esteröintiainetta, vinyyliesteriä, käytetään liu-

ottimena, tai jos liuottimena käytetään ei-vesipitoista liuotinta, joka ei liuota tärkkelystä, koska esteröitymisreaktion tehokkuus paranee.

- 5 Esikäsittelykeinoina katalyytin suotauttamiseksi lähtötärkkelykseen ovat käyttökelpoisia erilaiset suotautusmenetelmät, kuten menetelmä, jossa tärkkelys kastetaan katalyyttiä sisältävään vesiliuokseen tai liuottimeen, menetelmä, jossa tärkkelys sekoitetaan katalyyttiä sisältävään vesipitoiseen
- 10 liuokseen tai liuottimeen sekoituslaitteessa, kuten sekoittimessa, jne., menetelmä tärkkelyksen alfa-asemoimiseksi katalyyttiä sisältävässä vesiliuoksessa tai liuottimessa tärkkelyksen alfa-asemointilaitteessa, kuten rumpukuivajassa, jne., menetelmä tärkkelyksen gelatinoimiseksi katalyyttiä sisältävässä vesipitoisessa liuoksessa tai liuottimessa eräkeittimessä tai jatkuvatoimisessa keittimessä,
- 15 jolloin katalyytti suotautuu tärkkelykseen, jne.

20 (7) Reaktion lämpötilaolosuhteita tälle keksinnölle ei erityisesti ole määriteltä, mutta yleensä reaktio suoritetaan lämpötilassa 30-200°C, reaktion tehokkuuden kannalta toivottua on, että se tapahtuu 60-150°C:ssa.

Tavanomaisessa reaktiossa, jossa käytetään happoanhydridejä, reaktiolämpötilat säädettiin 40°C:een tai sen alle, koska haluttiin estää matalamolekyyllipainoisten tärkkelysjohdannaisten muodostuminen hydrolyysin vaikutuksesta.

25 Koska vinyyliestereitä käyttävä reaktio ei kuitenkaan anna happoja sivutuotteina, se voidaan suorittaa korkeammissa lämpötiloissa ja siksi reaktion tehokkuutta voidaan nostaa.

30

Esteröivänä aineena käytettävän vinyyliesterin määrän tulee olla 1-20-kertainen, edullisemmin 3-7-kertainen lähtötärkkelyksen yhteen mooliin nähden.

35

Esteröintikatalyytin määrän tulee olla yleensä 1-30% suhteessa lähtötärkkelysanhydridiin.

(8) Erilaisia pehmittimä (olennaisesti esterityyppisiä), jotka ovat erittäin yhteensopivia tärkkelysestereiden kanssa, kuten edellämainitut, voidaan käyttää tässä keksinnössä.

5

Ftalaattityyppiset pehmittimet:

ftalaatit, kuten dimetyyli-, dietyyli- tai dibutyyliftalaatti, jne., ja etyyli- tai dibutyyliftaaloxylietyyli- glykoolaatti, butyyli- tai dibutyyliftaaloxylibutyyliglykoolaatti, jne.

10

Rasvahappoesterityyppiset pehmittimet:

metyyli-, etyyli-, butyyli- tai isopropylioleaatti, -adipaatti tai -stearaatti, jne.

15

Polyalkoholierityyppiset pehmittimet:

sakkaroosiasetaatti, dietyleeniglykolidibentsoaatti, triasetiini (triasetyyli- glyseriini), tripropioniini (tripropionyyliglyseriini), asetylidiglyseriini, jne.

20

Hydroksyyli- happoesterityyppiset pehmittimet:

metyyli- asetyylirisiinolaatti, trietyyli- asetyylisitraatti, jne.

Fosfaattityyppiset pehmittimet:

25

tributyylifosfaatti, trifenyylifosfaatti, jne.

Epoksipehmittimet:

epoksidoitu soijapapuöljy, epoksidoitu risiiniöljy, alkyyliepoksistearaatit, jne.

30

Polymeerityyppiset pehmittimet:

erilaiset nestekumit, terpeenit, lineaariset polystyreenit, jne.

35

Näistä erityisen edullisia ovat syöjätyyppiset pehmittimet, kuten trietyyli- asetyylisitraatti (ATEC), etyyli- taaloxyli- etyyli- glykoolaatti (EPEG), triasetiini (TA), tripropioniini (TP), jne. Tämä johtuu siitä, että TA:lla ja TP:llä on

suuri yhteensopivuus tärkkelysestereiden kanssa ja niillä on suuri hartsin läpikuultavuus, ja koska ATEC:llä ja EPEG:llä on suuri yhteensopivuus tärkkelysestereiden kanssa ja lisäksi kun näitä lisätään tärkkelysestereihin, saaduilla seoksilla voi olla äärimmäisen paljon suurempi mekaaninen kestävyys.

(9) Erilaisia täyteaineita, kuten jäljessä mainitut, voidaan lisätä tärkkelysesterikoostumukseen, kun koostumukset muotoillaan muovoksiksi.

Epäorgaaniset täyteaineet:

talkki, titaanioksidi, savi, liitu, kalkkikivi, kalsiumkarbonaatti, kiille, lasi, piimaa, wollastonitti, erilaiset piisuolat, erilaiset magnesiumsuolat, erilaiset mangaanisuat, jne.

Orgaaniset täyteaineet:

tärkkelykset (mukaanlukien tärkkelysjohdannaiset), selluloosakuidut (mukaanlukien selluloosajohdannaiskuidut), selluloosajauheet (mukaanlukien selluloosajohdannaisjauheet), puujauhe, selluloosamassa, pekaanikuidut, puuvillajauhe, akanat, puuvillalintterit, puukuidut, bagassi, jne.

Synteettiset täyteaineet:

lasikuidut, ureapolymeerit, keramiikat, jne.

Edullisesti käytetään erityisesti epäorgaanisia täyteaineita, kuten talkki, kiille, kalsiumkarbonaatti, jne., ja orgaanisia täyteaineita, kuten kuituselluloosajauheet, puuvillalintterimassa, pekaanikuidut, jne. Tämä johtuu seuraavista syistä: Talkilla ja kiilteellä on hyvät pintaominaisuudet eivätkä ne alenna niitä sisältävien muovosten mekaanista kestävyttä; tärkkelysesterikoostumukset, jotka sisältävät kalsiumkarbonaattia tai vastaavia epäorgaanisia täyteaineita, on hyvä juoksevuus, kun niitä muovataan injektimuovauksella; ja kuituselluloosat ja vastaavat or-

gaaniset täyteaineet parantavat erittäin tehokkaasti niitä sisältävien muovattujen tärkkelysesterimuovosten mekaanista kestävyyttä.

- 5 (10) Muina luonnon tai synteettisinä hartseina, joita voidaan lisätä tämän keksinnön tärkkelysesterikoostumukseen, ovat esimerkiksi jäljessä mainitut edullisia.

- 10 Eräänä toteutusmuotona valmistettaessa tämän keksinnön tärkkelysesterikoostumuksia käyttökelpoinen on menetelmä, jossa sekoitetaan keksinnön tärkkelysesteri valinnaisesti pehmittimen kanssa, sekoitetaan sitten se edelleen hartsin kanssa ja valinnaisesti täyteaineen tai muiden lisäaineiden kanssa Henschelin sekoittimessa, ja sen jälkeen vaivataan
15 saatua seosta plastomylllyssä tai suulakepuristimessa, jota kuitenkaan ei ole erityisesti rajoitettu.

- 20 Esimerkkejä hartsista, joka voidaan sekoittaa keksinnön tärkkelysesterin kanssa, on mainittu jäljessä. Hartsin muotoa ei erityisesti ole määritetty, ja hartsin muoto voikin olla mikä tahansa seuraavista: jauhemainen, pelle-
toitu, hiutalemainen ja rakeinen.

Selluloosatyyppiset hartsit:

- 25 selluloosa-asetatti, hydroksietyyliselluloosa, propyyliselluloosa, hydroksibutyyliselluloosa, jne.

Polymeerityyppiset hartsit:

- 30 polykaprolaktoni; polymaitohappo; biohajoavat polyesterit, kuten polyadipaatit, polyhydroksibutyraatit (polyhydroksialkanoaatit), polyhydroksibutyraattivale-
raatti, jne.; polyalkyleenioksidit, kuten polyety-
leenioksidi, polypropyleenioksidi, jne.; PVAL ja eri-
laiset modifioidut PVAL:t; polyakryyliamidihartsit;
35 polykarbonaattihartsit; polyuretaanihartsit; vinyyli-
polymeerit, kuten polyvinyylisetaatti, polyvinyyli-
karbatsoli, polyakrylaatit, jne.; etyylinvinyyliase-
taattikopolymeerit, jne.

Esimerkit

- 5 A. Seuraavassa esitetään tämän keksinnön esimerkkejä yhdessä vertailuesimerkkien kanssa, jotka tukevat tämän keksinnön vaikutuksia.

Esimerkki 1

- 10 25 g runsaasti amyloosia sisältävää maissitärkkelystä lietetettiin 200 g:aan DMSO (ei-vesipitoinen orgaaninen liuotin), kuumennettiin 80°C:een samalla sekoittaen ja pidettiin 80°C:ssa 20 minuuttia, jolloin tärkkelys gelatinisoitui. Seokseen lisättiin 20% natriumbikarbonaattia (katalyytti), ja lisättiin vielä 12 g vinyyliasetaatia (vinyyliesteri) vielä 80°C:ssa.
- 15

- 20 Sitten näiden annettiin reagoida samassa lämpötilassa 1 tunti. Tämän jälkeen reaktioseos kaadettiin kaupunkiveteen, trituroitiin ja pestiin samalla voimakkaasti sekoittaen, jolloin saatiin tärkkelysesterisaostuma. Tämä suodatettiin ja kuivattiin tärkkelysesterin saamiseksi.

Esimerkki 2

- 25 Toistettiin sama prosessi kuin esimerkissä 1, paitsi että vinyyliesterinä käytettiin vinyyliasetaatin sijasta 14,0 g vinyylipropionaattia.

Esimerkki 3

- 30 Toistettiin sama prosessi kuin esimerkissä 1, paitsi että vinyyliesterinä käytettiin vinyyliasetaatin sijasta 32 g vinyylilauraattia.

Esimerkki 4

5 Toistettiin sama prosessi kuin esimerkissä 1, paitsi että vinyyliesterinä käytettiin vinyyliasetaatin sijasta 13,7 g vinyyliakrylaattia.

Esimerkki 5

10 Toistettiin sama prosessi kuin esimerkissä 1, paitsi että vinyyliesterinä käytettiin vinyyliasetaatin sijasta 19,8 g vinyylibentsoaattia.

Esimerkki 6

15 Toistettiin sama prosessi kuin esimerkissä 1, paitsi että katalyyttinä käytettiin natriumbikarbonaatin sijasta 1,4 g dimetyyliaminopyridiiniä.

Esimerkki 7

20 Toistettiin sama prosessi kuin esimerkissä 1, paitsi että reaktion lämpötila vaihteli lämpötiloissa 20°C, 40°C, 100°C, 120°C tai 150°C.

25 Esimerkki 8

30 Tämä esimerkki on periaatteessa sama kuin esimerkki 1 siinä mielessä, että saadaan sama tärkkelysesteri, mutta eroaa siitä siinä mielessä, että katalyytti suotautettiin ensin lähtötärkkelykseen.

35 25 g:aa runsaasti amyloosia sisältävää maissitärkkelystä, 1,5 g:aa natriumhydroksidia ja 8,3 g:aa vettä vaivattiin Sigma Blade Kneader-sekoittimessa 30 minuuttia 30°C:ssa. Seuraavaksi seos gelatinisoitiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 ja lisättiin 12 g vinyyliasetaatia ja annettiin reagoida yksi tunti 80°C:ssa. Tämän jälkeen reaktioseosta

käsiteltiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 tärkkelysesterin saamiseksi.

Esimerkki 9

5

Tämä esimerkki on periaatteessa sama kuin esimerkki 1 siinä mielessä, että saadaan sama tärkkelysesteri, mutta eroaa siitä siinä mielessä, että käytettiin vinyyliesteriä ei-vesipitoisena orgaanisena liuottimena.

10

25 g runsaasti amyloosia sisältävää maissitärkkelystä ja 7,5 g kaliumasetaattia lietettiin 14 g:aan vinyyliasetaatia ja annettiin reagoida 78°C:ssa 4 tuntia. Tämän jälkeen reaktioseos käsiteltiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 tärkkelysesterin saamiseksi.

15

Esimerkki 10

20

Tämä esimerkki on periaatteessa sama kuin esimerkki 1 siinä mielessä, että saadaan sama tärkkelysesteri, mutta eroaa siitä siinä mielessä, että katalyytti suotautettiin aluksi lähtöainetärkkelykseen ja että vinyyliesteriä käytettiin ei-vesipitoisena orgaanisena liuottimena.

25

25 g:aa runsaasti amyloosia sisältävää maissitärkkelystä, 2,5 g:aa natriumkarbonaattia ja 7,5 g:aa vettä vaivattiin Sigma Blade Kneader-sekoittimessa 15 minuuttia 30°C:ssa. Seuraavaksi saatu seos siirrettiin reaktiopulloon, johon lisättiin 60 g vinyyliasetaatia. Näiden annettiin reagoida 75°C:ssa 2 tuntia. Tämän jälkeen reaktioseos käsiteltiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 tärkkelysesterin saamiseksi.

30

Vertailuesimerkki 1

35

Tässä on tarkoitus saada sama tärkkelysesteri kuin esimerkissä 1 käyttäen kuitenkin etikkahappoanhydridiä esteröivänä aineena. Tämä on vertailuesimerkki esimerkille 1.

25 g runsaasti amyloosia sisältävää maissitärkkelystä lietetettiin 200 g:aan DMSO, kuumennettiin 80°C:een samalla sekoittaen ja pidettiin 80°C:ssa 20 minuuttia, jolloin tärkkelys gelatinisoitui. Lisättiin 39 g natriumbikarbonaattia, jonka oli tarkoitus neutraloida sivutuotteena syntynyt happo, ja jäähdytettiin reaktiolämpötilaan 20°C. Sitten reaktiojärjestelmään lisättiin 48 g etikkahappoanhydridiä samalla kun reaktiolämpötila pidettiin 20-25°C:ssa tärkkelyksen happohydrolyysin estämiseksi. Lisäyksen jälkeen reaktion annettiin jatkua tässä lämpötilassa 1 tunti. Tämän jälkeen reaktioseos käsiteltiin samalla tavalla kuin esimerkissä 1 tärkkelysesterin saamiseksi.

Vertailuesimerkki 2

Toistettiin sama prosessi kuin vertailuesimerkissä 1, paitsi että etikkahappoanhydridin sijasta käytettiin propionihappoanhydridiä. Tämä on vertailuesimerkki esimerkille 2.

Vertailuesimerkki 3

Toistettiin sama prosessi kuin vertailuesimerkissä 1, paitsi että reaktion lämpötila vaihteli lämpötiloissa 20°C, 40°C, 100°C, 120°C tai 150°C. Tämä on vertailuesimerkki esimerkille 3.

Vertailuesimerkki 4

Tarkoituksena on saada sama tärkkelysesteri kuin esimerkissä 1, mutta käytettiin vettä reaktioliuottimena. Tämä on vertailuesimerkki esimerkille 1.

25 g runsaasti amyloosia sisältävää maissitärkkelystä lietetettiin kaupunkiveteen, jolloin saatiin 20% tärkkelysliete. Tämän pH:ksi säädettiin 10 lisäämällä natriumhydroksidia. Sen jälkeen liete kuumennettiin 40°C:een, lisättiin 12 g vinyyliasettaattia pitäen pH-arvo 9-10:ssä ja annettiin reagoida tässä lämpötilassa 1 tunti. Reaktioseos gelatini-

soitui ja sille oli vaikea suorittaa fraktiosuodatus. Sen vuoksi seos kaadettiin noin 500 ml:aan metanolia, ja muodostunut sakka suodatettiin pois ja kuivattiin.

5 Vertailuesimerkki 5

46 g runsaasti amyloosia sisältävää (amyloosipitoisuus: 70%) tärkkelystä pantiin litran nelikaulaiseen pulloon, joka oli varustettu palautusjäähdyttimellä, tiputussuppilolla ja lämpömittarilla, ja lisättiin 150 ml etikkahappoanhydridiä samalla sekoittaen. Sen jälkeen seosta kuumentettiin kunnes palautusjäähdytys oli käynnissä. Kiehumispiste oli noin 125°C. Pullon pohjalla olevan kiinteän tärkkelyksen palamista aiheuttava lämmitys tulee välttää. 1-2 tunnin kuluttua reaktioseoksen viskositeetti kasvoi, ja 3-4 tunnin kuluttua muodostui viskoosi, ruskehtava, läpinäkyvä seos. Vaaditun 5 tunnin reaktioajan kuluttua otettiin 5-10 ml etikkahappoa tislaamalla 118°C:ssa, ja reaktioseokseen lisättiin sen jälkeen 20 ml etanolia pisaroittain. Tätä sekoitettiin vielä 30 minuuttia samalla kuumentamalla jonkin verran hitaammin, ja liuotinseos, joka sisälsi etanolin ja etikkahappoanhydridin reaktiossa muodostunutta asetaattia ja etikkahappoa, otettiin pois tislaamalla 102-105°C:ssa. Sitten kuumennus lopetettiin, ja reaktioseosta jäähdytettiin 0,5-1 tuntia. Sen jälkeen lisättiin jälleen tiputtamalla 20 ml etanolia. Tämän jälkeen lisättiin noin 200 ml metanolia, jolloin asteittain muodostui saostuma. Näin muodostunut saostuma pestiin toistuvasti alkoholilla, erotettiin imulla ja kuivattiin ilmassa.

B. Edellämämainituissa esimerkeissä ja vertailuesimerkeissä saaduille tärkkelysestereille suoritettiin seuraavat kokeet niiden fysikaalisten ominaisuuksien arvioimiseksi suhteessa edellämämainittuihin asioihin. Koetulokset on esitetty taulukossa 1. Näistä havaitaan, että esimerkeissä saadut tuotteet olivat erinomaisia verrattuna niihin, jotka saatiin vertailuesimerkeissä koko reaktion tehokkuudessa (käytetyn reagenssin reagoivuus), reagenssin hyväksikäytön tehokkuu-

nessa, saatujen tärkkelysten substituoitumisasteessa (DS), ja tärkkelysestereiden lukukeskimääräisessä molekyylipainossa. Konkreettisesti tiedetään, että tämän keksinnön menetelmän mukaan esteröivän aineen tehokas hyödyntäminen oli 50% tai enemmän, reaktion tehokkuus aineen kanssa oli 77% tai enemmän, ja saatiin korkean substituoitumisasteen omaavia tärkkelysestereitä, joiden DS oli 2,0 tai enemmän, samalla kun estettiin matalamolekyylipainoisten tärkkelysestereiden muodostuminen.

(1) Reagenssin reagoivuus: Esteröintiaineen reagoinut prosentti suhteessa koko lisättyyn esteröintiaineeseen.

(2) Reagenssin tehokas hyväksikäyttö: Esteröivän aineen sen osan prosentti, joka osallistui esteröintiin, suhteessa aineen koko molekyylipainoon.

(3) Substituoitumisaste: Tämä osoittaa lähtötärkkelyksessä olevien glukoosiyksiköiden kaikkien 2-, 3- ja 6-asemassa olevien reaktiivisten hydroksyyli ryhmien esteröityneiden hydroksyyli ryhmien osuuden. Substituoitumisaste 3 tarkoittaa sitä, että kaikki hydroksyyli ryhmät esteröityivät (100%).

(4) Lukukeskimääräinen molekyylipaino:

$$M_n = \sum H_i / (\sum H_i / M_i)$$

jossa H_i on molekyylien (i) konsentraatio nesteessä ja M_i tarkoittaa molekyylien (i) molekyylipainoa nesteessä.

Tämä on eräs tapa ilmaista tärkkelysyhdisteen molekyylipaino mitattuna geelipermeaatiokromatografialla (GPC), ja tämä lasketaan edellämainitun yhtälön mukaan.

C. Seuraavaksi tämän keksinnön esimerkissä ja vertailuesimerkissä saadut tärkkelysesterit sekoitettiin kukin pehmittimen kanssa tai pehmittimen ja hartsin kanssa eri

suhteissa ja muotoiltiin koekappaleiksi, ja mitattiin koekappaleiden mekaaninen lujuus. Tutkittiin koekappaleen lujuuden ja sekoitussuhteen välistä suhdetta.

5 Käyttöesimerkki 1, Vertailukäyttöesimerkki 1

Esimerkissä 1 ja vertailuesimerkissä 5 saadut suurimolekyylliset tärkkelysesterit, joilla molemmilla oli substituotumisaste 2,5, sekoitettiin kumpikin trietyyliasetyyllis-raattipehmittimen (ATEC) kanssa eri sekoitussuhteissa, jotka on esitetty taulukossa 2. Saadut koostumukset muotoiltiin käyttöesimerkin 1 ja vertailukäyttöesimerkin 1 koekappaleiksi ja mitattiin näin muotoiltujen koekappaleiden vetolujuus (JIS K 7113, Model No. 1:n koekappaleille) ja taipumislujuus (JIS K 7203).

Koetulokset on esitetty taulukossa 2, josta nähdään, että käyttöesimerkin 1 koekappaleilla, joissa käytettiin esimerkin 1 tärkkelysesteriä, oli paljon suurempi mekaaninen kestävyys kuin vertailuesimerkin 1 koekappaleilla, joissa käytettiin vertailuesimerkin 5 tärkkelysesteriä, riippumatta sekoitussuhteista.

Käyttöesimerkki 2, Vertailukäyttöesimerkki 2

Esimerkissä 1 ja vertailuesimerkissä 1 saadut suurimolekyyllipainoiset tärkkelysesterit, joiden substituotumisaste oli 2,5 (edellinen) tai 2,1 (jälkimmäinen), sekoitettiin kumpikin triasetiinipehmittimen ja polykaprolaktonihartsin ("TONE-787", valmistaja Union Carbide) tai selluloosa-asetaatin ("Acetate Tenex 0660", valmistaja Teijin) kanssa eri sekoitussuhteissa, jotka on esitetty taulukossa 3. Saadut koostumukset muotoiltiin käyttöesimerkin 2 ja vertailukäyttöesimerkin 2 koekappaleiksi ja mitattiin näin muodostettujen koekappaleiden vetolujuus (JIS K 7113, Model No. 1:n koekappaleille).

Koetulokset on esitetty taulukossa 3 ja kuvissa 1 ja 2, joista selviää, että tämän keksinnön käyttöesimerkin 2 muovattujen pehmitintä sisältävien tärkkelysesterinäytteiden mekaanisen lujuuden vaihtelu on vastaavan verrannollisen suoran viivan L yläpuolelle näissä kuvissa, kun taas vertailukäyttöesimerkin 2 näytteiden vaihtelu antaa moni-
viivaisen graafisen kuvan taipuneena vastaavan verrannollisen suoran viivan L alapuolelle.

10 Käyttöesimerkki 3, Vertailukäyttöesimerkki 3

Esimerkissä 1 ja vertailuesimerkissä 3 (reagoineet 100°C:n lämpötilassa) saadut tärkkelysesterit, joiden substituotumisaste oli 2,5 (edellinen) tai 2,3 (jälkimmäinen), sekoitettiin kukin 17,6 osan kanssa, suhteessa tärkkelykseen, asetyylitrinitraattipehmitintä (ATEC), etyyli-
taaloyyli-
etyyliyglykolaattia (EPEG), triasetiinia (TA) ja/tai dibutyylidiftalaattia (DBP) yhdessä 30 paino-%:n kanssa talkkitäyteainetta. Saaduista koostumuksista muotoiltiin käyttö-
esimerkin 3 ja vertailukäyttöesimerkin 3 koekappaleet ja mitattiin näin muodostettujen koekappaleiden taivutusmoduli (JIS K 7203) sekä taivutuslujuus (JIS K 7203).

Koetulokset on esitetty taulukossa 4, josta nähdään, että käyttöesimerkin 3 sekapehmitintä sisältävillä koekappaleilla oli suurempi mekaaninen kestävyys kuin niillä, jotka sisälsivät yksittäistä pehmitintä, mutta näitä parannuksia ei voitu saavuttaa vertailukäyttöesimerkissä 3. Tämä osoittaa sen, että esimerkeissä saadut tärkkelysesterit ovat erilaisia kuin ne, jotka saatiin vertailuesimerkeissä.

Taulukko 1

	Reaktion lämpötila (°C)	Reagenssin reagoivuus (%)	Reagenssin teh. hyv.- käyttö (%)	Subst. aste	Lukukeskimäär. molekyylipaino
Esim. 1	-	95	50	2,5	4,53x10 ⁴
Esim. 2	-	92	57	2,3	4,31x10 ⁴
Esim. 3	-	72	81	1,9	5,52x10 ⁴
Esim. 4	-	79	56	2,1	4,98x10 ⁴
Esim. 5	-	85	81	2,1	6,51x10 ⁴
Esim. 6	-	96	50	2,2	4,51x10 ⁴
Esim. 7	20	81	50	2,1	4,44x10 ⁴
	40	89	50	2,3	4,66x10 ⁴
	100	95	50	2,5	5,54x10 ⁴
	120	92	50	2,5	6,11x10 ⁴
	150	92	50	2,5	7,72x10 ⁴
Esim. 8	-	98	50	2,2	4,48x10 ⁴
Esim. 9	-	95	50	2,4	4,66x10 ⁴
Esim. 10	-	77	50	2,3	4,58x10 ⁴
Vert.esim. 1	-	80	42,2	2,1	3,37x10 ⁴
Vert.esim. 2	-	81	43,8	1,8	3,40x10 ⁴
Vert.esim. 3	20	75	42,2	1,7	3,21x10 ⁴
	40	75	42,2	2,1	2,85x10 ⁴
	100	82	42,2	2,3	1,99x10 ⁴
	120	85	42,2	2,3	1,53x10 ⁴
	150	79	42,2	2,2	1,09x10 ⁴
Vert.esim. 4	-	67	42,2	0,8	4,24x10 ⁴
Vert.esim. 5	125	65	42,2	2,5	3,95x10 ⁴
Amyl.pit. maissi- tärkkelys					4,05x10 ⁴

Taulukko 2

Vetolujuus, taipumislujuus

5	Tieto nro	1	2	3
	Tärkkelysasettaatti	70%	80%	90%
	ATEC	30%	20%	10%
	Käyttöesim.1 veto- lujuus	55,9	316,6	450,6
10	Käyttöesim.1 taiv. lujuus	110,0	539,9	749,8
	Vert.käyttöesim. 1 vetolujuus	24,9	193,7	275,7
15	Vert.käyttöesim.1 taivutuslujuus	63,0	324,3	450,4

* Yksikkö: kgf/cm²

20 Taulukko 3

	Tieto nro	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Tärkk. asetaatti	100	70	60	0	100	75	50	25	0
	Sell.asetaatti	0	30	40	100					
25	Polykaprolaktoni					0	25	50	75	100
	Triasetiini	54	54	54	0	11	11	11	11	0
	Käyttöesim.2 vetolujuus	11	71	102	218	361	332	228	181	122
30	Vert.käyttöesim.2 taiv.lujuus	3	19	51	218	274	212	104	96	122

Yksikkö: kgf/cm²

Taulukko 4

	Käytettiin yhtä pehmitintä		Käyttöesim.3	Vert.käyttö- esim.3
5	Triasetiini	taiv.moduli	50948	49929
	(TA)	taiv.lujuus	523	460
	DBP	taiv.moduli	52677	51097
		taiv.lujuus	552	464
10	ATEC	taiv.moduli	53408	51272
		taiv.lujuus	531	452
	EPEG	taiv.moduli	58663	56316
		taiv.lujuus	535	449
	Käytett. sekapehmitintä (1/1)			
15	DBP/TA	taiv.moduli	50975	50039
		taiv.lujuus	628	492
	ATEC/TA	taiv.moduli	55316	51148
		taiv.lujuus	610	441
	EPEG/TA	taiv.moduli	56112	54826
		taiv.lujuus	617	461

20

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä tärkkelysesterin valmistamiseksi käyttämällä vinyyliesteriä esteröintiaineena, jolloin;

5 vinyyliesteri on sellainen, että sen esterijäännöksessä on 2-18 hiiliatomia, ja tämän annetaan reagoida tärkkelyksen kanssa ei-vesipitoisessa orgaanisessa liuottimessa (liuottimissa) esteröintikatalyytin läsnä ollessa.

10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä tärkkelysesterin valmistamiseksi, jossa valmistetun tärkkelysesterin lukukeskimääräinen molekyyllipaino on suurempi kuin lähtötärkkelyksen.

15 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä tärkkelysesterin valmistamiseksi, jossa vinyyliesteriä, jos se on neste tai on kuumentaan sulatettu, käytetään ei-vesipitoisena orgaanisena liuottimena.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä tärkkelysesterin valmistamiseksi, jossa ei-vesipitoinen orgaaninen liuotin on:

(1) orgaaninen liuotin, joka liuottaa tärkkelyksiä, ja/tai

20 (2) orgaaninen liuotin, joka ei liuota tärkkelyksiä, mutta liuottaa vinyyliestereitä ja tärkkelysestereitä tai on yhteensopiva niiden kanssa.

25 5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä tärkkelysesterin valmistamiseksi, jossa valmistetun tärkkelysesterin substituoitumisaste (DS) on 1,0 tai enemmän.

30 6. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä tärkkelysesterin valmistamiseksi, jossa esteröintikatalyytti valitaan seuraavien ryhmien joukosta: (1) hydroksidit ja/tai mineraalihapposuolat tai orgaaniset happosuolat tai metallikarbonaatit, joissa metalli on valittu alkalimetalleista, maa-alkalimetalleista ja amfoteerisista metalleista, (2) orgaaniset välikerrossiirtymäkatalyytit, kuten

dimetyyliaminopyridiini, ja (3) aminoyhdisteet, kuten kvartenaariset ammoniumsuolat.

5 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä tärkkelys-
esterin valmistamiseksi, jossa esteröintikatalyytti imey-
tään aluksi lähtötärkkelykseen.

8. Tärkkelysesteri, joka on saatavissa minkä tahansa pa-
tenttivaatimuksen 1-4, 6 ja 7 mukaisella menetelmällä.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen tärkkelysesteri, jonka
substituotumisaste (DS) on 1,0 tai enemmän.

10 10. Tärkkelysesterikoostumus, joka koostuu olennaisesti tai
kokonaan patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukaisesta tärkkelyses-
teristä ja ainakin yhdestä tai useammasta esterityyppisestä
pehmittimestä, jotka ovat erittäin yhteensopivia tärkkelys-
esterin kanssa.

15 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen tärkkelysesterikoostu-
mus, jossa esterityyppiset pehmittimet, jotka ovat erittäin
yhteensopivia tärkkelysesterin kanssa, ovat rasvahappojen ja
polyalkoholien estereitä, ja rasvahapot ovat tyydyttyneitä
tai tyydyttymättömiä rasvahappoja, joissa on 7 hiili-atomia
20 tai vähemmän.

12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen tärkkelysesterikoostu-
mus, jossa esterityyppiset pehmittimet ovat orgaanisien
happojen tai epäorgaanisien happojen ja monoalkoholien
estereitä, joissa ainakin yksi alkoholijäännös on alkyyli-
25 tai alkenyyli-ryhmä, jossa on 5 hiiliatomia tai vähemmän.

13. Tärkkelysesterikoostumus, joka koostuu olennaisesti tai
kokonaan patenttivaatimuksen 8 tai 9 mukaisesta tärkkelyses-
teristä ja valinnaisesti pehmittimestä, ja ainakin yhdestä
tai useammasta yhdisteestä, joka on valittu biohajoavista
30 polyestereistä, polyvinyylialkoholeista, polyvinyylieste-
reistä, polyalkyleenioksidoista, polyamidiyhdisteistä ja
selluloosa-asetateista.

14. Minkä tahansa patenttivaatimuksen 10-13 mukainen tärkkelysesterikoostumus, joka lisäksi sisältää yhtä tai useampaa kuitumaista, pylväsmäistä, tabletinmuotoista tai rakeista orgaanista täyteainetta ja/tai epäorgaanista täyteainetta.

5 **Patentkrav**

1. Förfarande för framställning av stärkelseester med användning av vinylester som förestringsmedel, varvid;

10 vinylestern är sådan att dess esterrest har 2-18 kolatomer och denna bringas att reagera med stärkelse i ett (eller flera) vattenfritt organiskt lösningsmedel i närvaro av en förestringskatalysator.

15 2. Förfarande för framställning av stärkelseester enligt patentkrav 1, varvid den framställda stärkelseesterns talgenomsnittlig molekylvikt är högre än ursprungsstärkelsens.

20 3. Förfarande för framställning av stärkelseester enligt patentkrav 1 eller 2, varvid vinylestern, om det är en vätska eller om den smalt under värmning, används som det vattenfria organiska lösningsmedlet.

25 4. Förfarande för framställning av stärkelseester enligt patentkrav 1 eller 2, varvid det vattenfria organiska lösningsmedlet är:

30 (1) ett organiskt lösningsmedel som löser stärkelse, och/eller

35 (2) ett organiskt lösningsmedel som inte löser stärkelse, men som löser eller är kompatibel med vinylestrar och stärkelseestrar.

5. Förfarande för framställning av stärkelseester enligt något av patentkraven 1-4, varvid den framställda stärkelseesterns substitueringsgrad (DS) är 1,0 eller högre.

5 6. Förfarande för framställning av stärkelseester enligt något av patentkraven 1-5, varvid förestringskatalysatorn väljs från grupperna (1) hydroxider och/eller mineralsyrasalter eller organiska syrasalter eller karbonater av metaller, varvid metallen väljs bland alkalimetaller, alkaliska jordartsmetaller eller amfotära metaller, (2) organiska interlayer transition katalysatorer såsom dimetylaminopyridin och (3) aminoföreningar såsom kvartära ammoniumsalter.

15 7. Förfarande för framställning av stärkelseester enligt patentkrav 6, varvid förestringskatalysatorn först infiltre-
ras i ursprungsstärkelsen.

20 8. Stärkelseester som erhålls enligt ett förfarande enligt något av patentkraven 1-4, 6 och 7.

9. Stärkelseester enligt patentkrav 8 vars substitueringsgrad (DS) är 1,0 eller högre.

25 10. Stärkelseesterkomposition innefattande väsentligen eller helt en stärkelseester enligt patentkrav 8 eller 9 och åtminstone en eller flera mjukgörare av estertyp vilka är mycket kompatibla med stärkelseestern.

30 11. Stärkelseesterkomposition enligt patentkrav 10, varvid mjukgörarna av estertyp, vilka är mycket kompatibla med stärkelseestern, är estrar av fettsyror och polyalkoholer och fettsyrorerna är mättade eller omättade fettsyror med 7 eller färre kolatomer.

35 12. Stärkelseesterkomposition enligt patentkrav 10, varvid mjukgörarna av estertyp är estrar av organiska syror eller oorganiska syror och monoalkoholer där åtminstone en alko-

holrest är en alkyl- eller alkenylgrupp med 5 eller färre kolatomer.

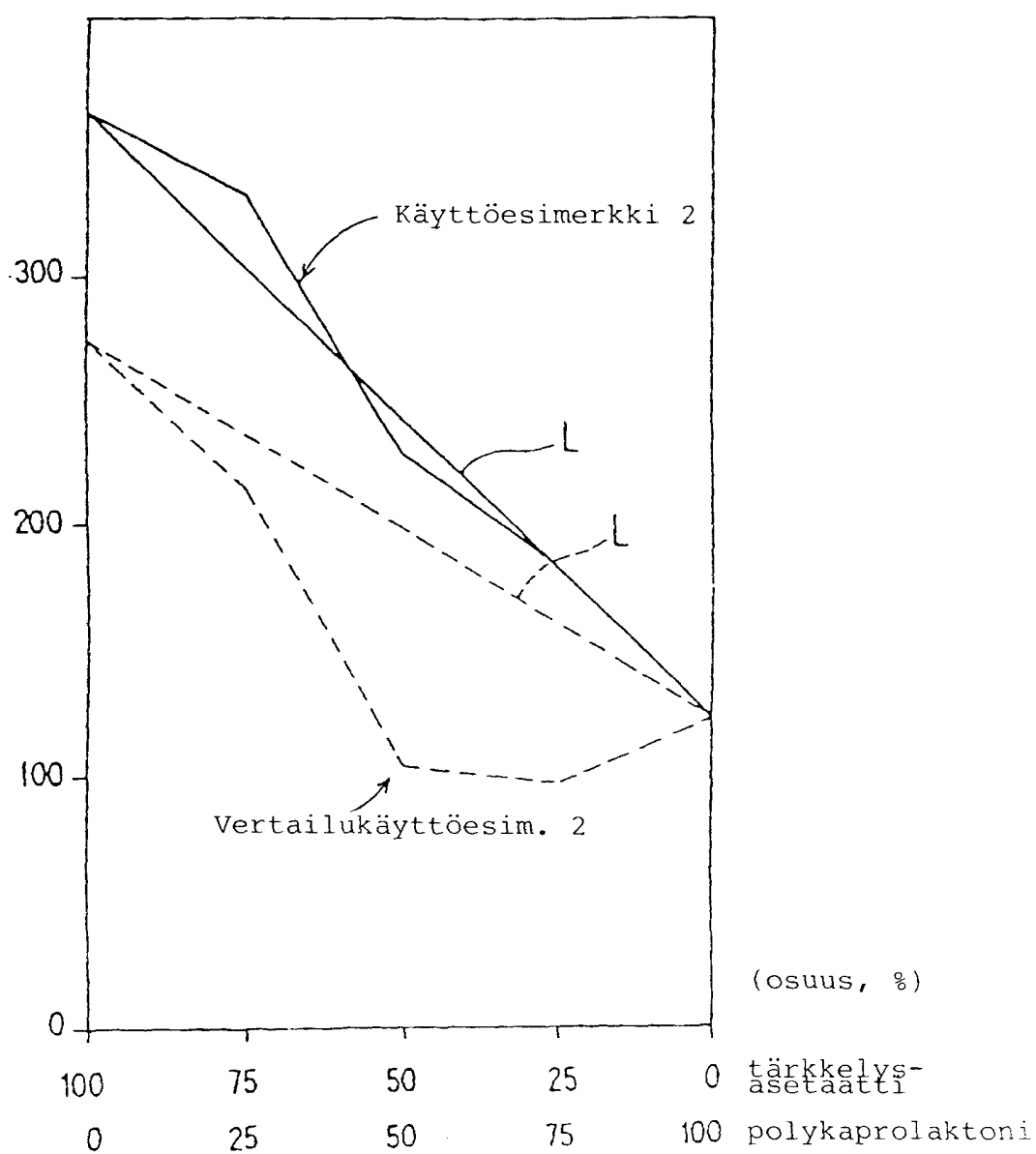
5 13. Stärkelseesterkomposition innefattande väsentligen eller helt en stärkelseester enligt patentkrav 8 eller 9 och valfritt en mjukgörare och åtminstone en eller flera föreningar valda från biologiskt nedbrytbara polyestrar, polyvinylalkoholer, polyvinylestrar, polyalkylenoxider, polyamidföreningar och cellulosacetater.

10

14. Stärkelseesterkomposition enligt något av patentkraven 10-13, vilken ytterligare innefattar en eller flera fibrösa, pëlarformiga, tablettformiga eller granulära organiska fyllnadsmedel och/eller oorganiska fyllnadsmedel.

Kuva 1.

Tärkkelysesteri/polykaprolaktoniseos

Vetolujuus (kgf/cm^2)

Kuva 2.

Tärkkelysesteri/selluloosa-asetaattiseos

Vetolujuus (kgf/cm^2)