



**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 59106  
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

**C (45) Patentti myönnetty 10.06.1981  
Patent meddelat**

**(51) Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> C 08 B 31/00, C 13 L 1/08**

<b>(21) Patentihakemus — Patentansökning</b>	4018/73
<b>(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag</b>	28.12.73
<b>(23) Alkuperäpäivä — Giltighetsdag</b>	28.12.73
<b>(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig</b>	02.09.74
<b>(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad</b>	27.02.81
<b>(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet</b>	01.03.73

USA(US) 337182 Toteennäytetty-Styrkt

(71) A.E. Staley Manufacturing Co., Decatur, Illinois, USA(US)

(72) James August Lotzgesell, Decatur, Illinois, USA(US)

(74) Leitzinger Oy

(54) Menetelmä tärkkelyksen ristikkäissitomiseksi tahnautumislämpötilan kohottamiseksi - Förfarande för korsförbindning av stärkelse för höjning av förklstringstemperaturen

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä tärkkelyksen ristikkäissitomiseksi tahnautumislämpötilan kohottamiseksi vähintään 10°C korkeammaksi kuin ennen ristikkäissitomista.

Eräillä viljatärkkelyksillä on luonteenomainen hiukkaskokojakaantuma, joka mahdollistaa hiukkaskoon lajittelemisen hydrokykloniteknikan avulla suurirakeiseksi osaksi ja pienirakeiseksi osaksi, jolloin viljatärkkelys on vesisuspensiossa. Tällä menetelmällä voidaan erottaa ohra, ruis- ja vehnätärkkelys suurirakeisiin osiin. Sen jälkeen suuret rakeet voidaan edelleen modifioida niin, että saadaan halutut erityisominaisuudet, kuten parempi lämmönkestävyys ristikkäissitomalla tärkkelys fosforioksidikloridin kanssa tahnautumislämpötilan suurentamiseksi.

Tässä hydrokyklonierotustekniikassa käytetään mieluiten ensiluokkaisen, luonnonvaraisen vehnätärkkelyksen lietettä, koska sitä saadaan suuria määriä ja on mahdollista saada suurirakeista vehnätärkkelystä, jonka rakeiden hiukkaskokoalue on 12-40 mikronia. Näistä suurista vehnätärkkelysrakeista noin 22 % tai yli on vähintään 22 mikronia. Näin saadut suurirakeiset tärkkelykset ovat erinomainen korvi-ke niukasti saatavissa olevalle arrow-juuritärkkelykselle, erityisesti sovellutuksissa, joissa on tärkeää arrow-juuren oikea raekoko. Nämä suurirakeiset tärkkelykset toimivat hyvin litograafisissa jauheissa, ja niitä käytetään suojaahiukkasina,

jotka helpottavat paineherkkien mikrokapseloituja nesteitä sisältävien pintapäälysteiden käisttelemistä. Jälkimmäisestä on esimerkkinä eihillinen jäljennöspaperi, jossa jäljennösmuste on mikrokapseloitu päälysteeksi kopiopaperin pinnalle.

Suurirakeisen viljatärkkelyksen normaali gelatinisoitumislämpötila rajoittaa käyttökelpoista päälystämislämpötilaa, vaikka rakeet yhä pysyvät ehjinä. Jos gelatinisoitumislämpötila ylitetään, rakeet rikkoutuvat, eikä niitä enää voida käyttää paperipäälysteissä antamaan tehokasta käsittelysuojaa mikrokapseloituille nesteille hiilettömällä paperilla, ja muissa mikrokapselisissa pintapäälysteissä.

Suurirakeisen viljatärkkelyksen tahnautumislämpötila on myös ehdotettu nostettavaksi suorittamalla ristikkäissitominen epikloorihydriidin ja ureaformaldehydin avulla. Tämän ehdotuksen mukaisesti ensiluokkaisen, pestyn vehnätärkkelyksen liete, jonka viskositeetti on tarkkaan määrätty, erotetaan suurirakeiseksi jakeeksi hydrosyklonijärjestelmässä, johon kuuluu sarja keskenään kytkettyjä hydrosykloniyksiköitä. Ensimmäisestä hydrosyklonista tuleva virta on pääasiassa osittain erottunutta suurirakeisen vehnätärkkelyksen vesisuspensiota. Tämän osittain erotetun virran viskositeetti säädetään jälleen tarkasti ja syötetään toiseen hydrosykloniin. Toisen hydrosyklonin pohjavirta on suurirakeista vehnätärkkelystä, jonka hiukkaskoko on alueella 12 - 40 mikronia. Tämän modifioimattoman suurirakeisen vehnätärkkelyksen tahnautumislämpötila on noin 59°C.

Vaikkakin on tiedetty, että tahnautuneiden tärkkelystahnojen stabiiliisuutta voidaan parantaa jossakin määrin ristikkäissidostamalla, ja että rakeiden turpoaminen voidaan estää, ei ole tiedetty, mikä vaikutus ristikkäissidostamisella on kooltaan lajiteltuihin tärkkelysrakeisiin. Myöskään ei ole tiedetty, että ristikkäissidostaminen voitaisiin suorittaa korkeammassa pH-arvoissa, kun mukana ei ole lisättyä gelatinisoitumisen estoainetta, kuten natriumsulfaattia, tai amfoteerisia suoloja, kuten natriumsilikaattia. Tyypillisessä vehnätärkkelyksen suspensiossa gelatinisoitumisen havaittiin yleensä tapahtuvan jollakin lämpötila-alueella turpoamisen ja kahtaistaiton häviämisen tapahtuessa ensiksi suurissa rakeissa. Pomeranz, Y., WHEAT: Chemistry and Technology, Am Assm. Cereal Chemists, St. Paul, Minn. (1971) s. 344. Edellä olevassa julkaisussa ei ole mainittu mitään kokolajittelua,

eikä tiedetä mikä vaikutus hydrosyklonisella kokolajittelulla olisi suurirakeisen vehnätärkkelyksen käyttämiseen.

Amerikkalaisessa patentissa 3.238.193 kuvataan ristikkäissitomista  $\text{POCl}_3$ :lla. Tämä patentti kuvaa fosforioksikloridin käyttöä hieman korotetussa lämpötilassa ( $37,8^\circ\text{C}$ ) pH-arvossa 10,2. Jotta reaktio saataisiin tapahtumaan lievästi alkalisisessa pH-arvossa, käytettiin natriumkarbonaattia. Toisessa esimerkissä käytettiin natriumkarbonaatin lisäksi pieni määrä natriumhydroksidia, jotta saataisiin spesifioimaton pH-tila. Molemmista edellä olevista esimerkeistä ristikkäissidotun tärkkelyksen tahnautumislämpötila oli itse asiassa alhaisempi kuin modifioimattoman maissitärkkelyksen, josta ristikkäissidotut tärkkelykset valmistettiin (kts. patentin taulukko III). Samaa korotettua reaktiolämpötilaa käytettiin toisessa esimerkissä, jossa reaktion pH oli 11,0. Tässä esimerkissä tahnautumislämpötila todella nousi noin  $3^\circ\text{C}$ . Kuten toisissakin esimerkeissä ristikkäissitova reaktio lopetettiin lisäämällä vinyyliaasettaattia, joka laskee pH-arvon happamalla alueella. Missään ei esitetä  $\text{POCl}_3$ -ristikkäissitovan reaktion suorittamista pH-arvossa yli 11,5 huoneen lämpötilassa lisäämättä puskuroivia tai tahnautumista inhiboivia suoloja, eikä että rakeisen tuotteen tahnautumislämpötila kasvaa yli  $10^\circ\text{C}$ .

Amerikkalaisessa patentissa 3.437.493 kuvataan myös  $\text{POCl}_3$ -ristikkäissitomista; ristikkäissitominen suoritetaan kuitenkin pH-arvossa noin 6,5 ja lämpötilassa, jossa gelatinisoitu tärkkelys ( $93^\circ\text{C}$ ) tahnautuu. Tällainen tuote ei ole luonnollisestikaan hyödyllinen, kun tarvitaan rakeisia ominaisuuksia.

Keksinnön tarkoitus on välttää edellä esitetyt haitat, ja menetelmälle on tunnusomaista se, että valmistetaan rakeisen tärkkelyksen vesisuspensio alle  $38^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa, lisätään tähän suspensioon alkaalista vesiliuosta pH:n ~~säätämiseksi~~ arvoon 11,5 - 11,7, lisätään suspensioon kontrolloidusti fosforioksikloridia rakeisen tärkkelyksen ristikkäissitoutumisen aikaansaamiseksi, säädetään suspension pH arvoon 11,5 - 11,9 alkaalisella vesiliuoksella ja samanaikaisesti mutta erikseen lisätään fosforioksikloridia ja alkaalista vesiliuosta suspension pH:n pitämiseksi arvossa 11,5 - 11,7, alle  $32^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa.

Suurirakeisen tärkkelyksen tahnautumislämpötila (hot stage-menetelmä) on ennen ristikkäissitovaa reaktiota noin  $59^\circ\text{C}$ . Reaktion jälkeen tah-

nautumislämpötila kasvaa noin 72°C:een.

Seuraava yksityiskohtainen esimerkki havainnollistaa tällä hetkellä parhaana pidettyä keksinnön suorittamistapaa. Suurirakeinen vehnätärkkelys, jonka hiukkaskoko on 12 - 40 mikronia, jolloin noin 22 % rakeista on kooltaan vähintään 22 mikronia, ristikkäissidotaan fosforioksidikloridin kanssa erittäin alkalisissa oloissa lisäämättä gelatinisoitumista inhiboivia aineita niin, että saadaan keksinnön mukaista lämmönkestävää, ristikkäissidottua suurirakeista tärkkelystä.

Seuraava esimerkki havainnollistaa tarkemmin läheistä suhdetta reaktion alkalisuuden säilyttämisen ja fenolftaleiini-tiitterikokeiden välillä. Tätä käytetään keinona, joka ilmoittaa suspension alkalisuuden ja osoittaa, voidaanko lisätä lisää fosforioksidikloridia vai tulisiko lisätä ensin natriumhydroksidia, jotta ristikkäissitova reaktio pysyisi halutulla erittäin alkalisella pH-alueella.

#### Esimerkki 1

Aluksi suspendoitiin 27°C:ssa 1450 ml:aan vettä vehnätärkkelysrakeita 1000 g kuiva-aineena laskettuna. Jotta saataisiin valkoisempia rakeita, suspensio valkaistiin lisäämällä 3 g klooria 30 ml:na NaOCl, tiitterin 6,6, ja antamalla reagoida 1,5 tuntia.

Suspensio pH nostettiin arvosta 9,2 arvoon 11,7 165 ml:lla natriumhydroksidia (5 paino-%:sta). 10 ml tiitteri oli tässä kohden 10,8 ml käytettäessä 0,1N suolahappoa. Kun korkeampi pH oli saatu, lisättiin 5,7 g (3,4 ml) fosforioksidikloridia ja annettiin reagoida noin 1/2 tuntia. Ensimmäisen POCl<sub>3</sub>-lisäyksen jälkeen pH laski 10,8:aan (10 ml:n tärkkelyssuspensio, 3,8 ml:n tiitteri 0,1N suolahappoa) ja nostettiin jälleen 11,9:ään noin 208 ml:lla natriumhydroksidia (5 paino-%). 10 ml tiitteriä oli tällöin 16,3 ml käytettäessä 0,1N suolahappoa. Tässä tapauksessa "tiitteri" on se 0,1N suolahapon määrä ml:na, joka tarvitaan muuttamaan 10 ml:n tärkkelyssuspension punertava väri kirkkaaksi (suspensioon on lisätty punertavan värin aikaansaamiseksi fenolftaleiinia).

Tässä kohden, joka on noin 50 minuuttia ensimmäisen POCl<sub>3</sub>-lisäyksen jälkeen, aletaan lisätä jatkuvasti natriumhydroksidia ja fosforioksidikloridia, jolloin samalla pH pidetään välillä 11,5 - 11,7 tarkkaile-

tarkkailemalla alkalisuutta tiitterikokein ja säätämällä pH-arvoa NaOH-lisäyksiä avulla tarpeen mukaan. Tässä lisäyksessä lämpötila pidettiin korkeintaan 32°C:ssa tai mieluummin noin 24,5°C:ssa. Seuraavassa taulukossa I on esitetty alkalien ja POCl<sub>3</sub> lisäysten suurinpiirteinen kulku:

Taulukko I

Aika min.	POCl <sub>3</sub> -lisäys		NaOH-lisäys (5-paino %:nen		Tiitteri (10 ml)	Lämpötila °C
	Määrä (g)	pH	Määrä (ml)	pH		
0	19,3 (11,5 ml)	11,9				
3			390	11,7	-	30,6
7	(Seis)	11,65				
9			(Seis)	11,7	16,1	30,6
19			42			
22			(Seis)	11,8		30,0
92	12,5 (7,5 ml)	11,85			18,0	31,7
93			250	11,8		31,7
95	(Seis)	11,75				
97			(Seis)		19,1	
110			81	11,85		30,6
113			(Seis)	11,95	22,4	29,4
122	12,5 (7,5 ml)	12		12,0		
125	(Seis)	11,8				
137		11,35				
142		11,3+				
147		11,3+			11,0	30,6
152	Lisätty 6l ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (tiheys: 1,257)	5,6				

Kuten voidaan nähdä reaktioon kului yhteensä noin 2 1/2 tuntia. Tätä voidaan verrata tavanomaisen epikloorihydriini-ristikkäissidosreaktion reaktioaikaan noin 18 tuntia. Lisäksi on huomattava, että koko reaktion viimeisen kahden ja puolen tunnin aikana pH ei laskenut alle 11,7, ja 10 ml:n tiitteri pysyi yli 16 ml ja itse asiassa kasvoi noin 20 ml:ksi juuri ennen viimeistä fosforioksidikloridin lisäystä. Ristikäissitova reaktio pysäytettiin lisäämällä rikkihappoa.

Edellä oleva esimerkki osoittaa, että titrausseuranta on hyvä tapa säätää reaktion todellista alkalisuutta, jolloin varmistetaan haluttu korkea ristikkäissitoutumisaste ja jakeiden tahnautumislämpötila kasvaa koko ajan halutulla tavalla. pH-taso pysyi suhteellisen vakiona noin 11,5, koko reaktion ajan, mutta tiitteriarvot kasvoivat tasaisesti, mikä saatiin aikaan lisäämällä säädetysti natriumhydroksidia. "Tiitteri" on pienin tilavuusmäärä, joka tarvitaan halutun titraustuloksen aikaansaamiseen. Tässä esimerkissä käytetään 10 ml:an näytettä fenolftaleiinilla värjättyä (punertava) tärkkelyssuspensiota. 0,1N suolahappoa lisätään ml:ssa mitattu määrä suspensioon, kunnes fenolftaleiini-indikaattori ei juuri ja juuri anna tärkkelyssuspensiolle punertavaa väriä. Tällainen koe osoittaa luotettavasti alkalisuuden.

Tuntemattoman liuoksen normaalisuus (grammamolekyylipaino per liuoksen tiitteri) voidaan määrittää titraamalla tietty osa liuksesta, jonka normaalisuutta ei tiedetä, loppupusteeseen liuksella, jonka normaalisuus tunnetaan. Liuokseen, jonka normaalisuutta ei tiedetä, lisätään indikaattoria, kuten fenolftaleiinia. Päätepisteessä tapahtuu värin muutos. Alkalisessa liuksessa fenolftaleiini muodostaa punaisen liuoksen, joka muuttuu värittömäksi, kun alkalinen liuos titrataan tunnetun normaalisuudella hapolla. Käytännössä mitattu tilavuus liuksesta, jonka normaalisuutta ei tiedetä, titrataan päätepisteeseen. Liuoksen, jonka normaalisuus tiedetään, sitä tilavuutta, joka tarvitaan päätepuhtaimiseen, kutsutaan tiitteriksi. Tuntemattoman liuoksen normaalisuus voidaan laskea kaavasta (tilavuus x normaalisuus)  $V_1N_1 = V_2N_2$  (tilavuus x normaalisuus).

Tässä menetelmässä käytetään 10 ml fenolftaleiinilla värjättyä tärkkelyslietettä (merkitään  $V_1$ ).  $V_1$  titrataan 0,1N suolahapolla fenolftaleiinin päätepisteeseen. Jos 0,1N suolahappoa tarvitaan 11,7 ml päätepuhtaimiseen, 10 ml: tärkkelyslietteen tiitteri on 11,7 ml (0,1N HCl).

Tärkkelyslietteen normaalisuuden laskeminen suoritetaan seuraavasti:

<u>Tärkkelys</u>	=	<u>Happo</u>
10,1 ml x $N_1$	=	11,7 ml x 0,1N
$N_1$	=	<u>11,7 ml</u> x 0,1N
		10,0 ml
$N_1$	=	,117 (normaalisuus)

On huomattava, että ristikkäissitovaan reaktioon ei lisätä mitään tah-  
nautumista inhiboivaa suolaa kuten aikaisemmissa menetelmissä. Tällai-  
nen lisäys on havaittu voitavan jättää pois esitetyn reaktiomenetelmän  
ansiosta.

Tässä kuvatun menetelmän uskotaan välttävän tahnautumisen näinkin kor-  
keilla alkalisuustasoilla, koska ristikkäissitova reaktio aloitetaan  
ensin varovasti huoneen lämpötilassa (alle noin 38°C) ja ristikkäissi-  
toutuminen lisää tärkkelyksen kykyä vastustaa tahnautumista alkalissa  
reaktion edetessä, jolloin suspension alkalisuutta voidaan lisätä yhä  
enemmän. Kun reaktiosuoloja muodostuu, ne häiritsevät tarkkaa pH:n mit-  
taamista, mutta reaktion alkalisuutta seuraava ja säätävä tiitterimene-  
telmä pysyy tarkkana ja luotettavana.

Fosforioksidikloridin alkulisäys riittää stabiloimaan rakeet ja estämään  
tahnautumisen myös hyvin alkalisisessa pH:ssa lisäämättä inhiboivia suo-  
loja, kuten natriumsulfaattia, mikä havaittiin tarpeelliseksi, kun käy-  
tetään epikloorihydriiniä. Edellä olevasta reaktiosta saatu tuote suo-  
datettiin ja kuivattiin ja määritettiin alkalijuoksevuudet. Kun 19 g  
(k.a.)  $\text{POCl}_3$ -ristikkäissidottua tärkkelystuotetta, 25 ml vettä ja 80 ml  
2N natriumhydroksidia muodostettiin tahnaksi, liuoksen alkalijuoksevuus  
oli 92 ml. Kun 20 g (k.a.) tuotetta, 30 ml vettä ja 70 ml 2N natrium-  
hydroksidia muodostettiin tahnaksi, alkalijuoksevuus oli 74,5.

Keksinnön mukainen fosforioksidikloridilla ristikkäissidottu tärkkelys-  
johdannainen sopii ihanteellisesti käytettäväksi hiilettömän jäljentä-  
mispaperin komponenttina, koska ristikkäissitova reaktio lisää sen tah-  
nautumislämpötilaa. Fosforioksidikloridilla ristikkäissitoutumisesta joh-  
tuva suurempi lämmönkestävyys mahdollistaa tämän tuotteen käytön hii-  
lettömän paperin päällystysmenetelmässä, jossa käytetään päällysteen  
kuivaamiseksi korkealämpötilaista IR-lämmitystä. Keksinnön mukaiset  
tärkkelysrakeet voivat helposti kestää lämpötiloja noin 71°C:een saakka  
ja jopa korkeampia, mikä mahdollistaa tämän tuotteen käytön hiilettömän  
paperin päällystyksissä, kun käsittelylämpötilat voivat nousta 71°C:een.  
Tähän mennessä päällystysmenetelmissä, joissa tärkkelysrakeiden on täy-  
tynyt pysyä ehjinä näissä korkeissa lämpötiloissa, on voitu käyttää vain  
paljon vaikeammin saatavissa olevaa arrow-juuritärkkelystä.

Seuraava esimerkki havainnollistaa tuotteen valmistamista suurissa,  
kaupallisissa määrissä käyttämällä lietteen tiitteriä tärkeimpänä mene-

telmänä, jolla säädetään fosforioksikloridin ja natriumhydroksidin lisäämistä.

### Esimerkki II

9072 kg edellä kuvattua suurirakeista vehnätärkkelystä lietettiin tiheyteen 1,15 - 1,18, ja lisättiin 27,2 kg kloridia 9,4-normaalisenä liuoksena. Seoksen annettiin reagoida noin 40°C:een lämpötilassa noin 2 tuntia. Sen jälkeen lisättiin 5455 l 3-prosenttista natriumhydroksidia (113,4 kg k.a.) lietteen alkalisuuden säätämiseksi. Alkalilisäyksen nopeus oli noin 9 l/min., kunnes fenolftaleiinin loppupisteeseen titraamiseen tarvittiin 10,5 - 11,5 ml 0,1N suolahappoa 10 lietemillilitraa kohti.

Sen jälkeen lisättiin erikseen (ilman natriumhydroksidia) noin 54,4 kg fosforioksikloridia, kunnes 10 ml suuruisen lietemäärän titraamisen fenolftaleiinin päätepisteeseen tarvittiin 7-9 ml 0,1N suolahappoa. Tämän lisäämisen aikana on oltava varovainen, koska fosforioksikloridi on erittäin reaktiivinen. Työntekijän suojaamiseksi vaarallisilta höyryiltä tulisi käyttää hengityslaitetta, kuten "Scott air"-pakkausta. Kemikaaleja käsittelevän työntekijän tulisi käyttää myös kumikäsineitä.

Sen jälkeen lietteeseen lisättiin 4546 l 6-prosenttista natriumhydroksidia (135,1 kg natriumhydroksidia, k.a.) alkalisuuden säätämiseksi tiitteri-arvoon 11,5 - 12,5 käyttämällä fenolftaleiinia ja 6-prosenttista natriumhydroksidia. Kokemus osoittaa, että tarvitaan noin 136,1 kg natriumhydroksidia (kuiva-ainetta).

Natriumhydroksidi (6-prosenttinen liuos) ja fosforioksikloridi lisättiin reaktioseokseen samanaikaisesti mutta erikseen. Kun jäljelle jäänyt 6-prosenttinen natriumhydroksidi loppui, käytettiin 10-prosenttista natriumhydroksidia. Natriumhydroksidia lisättiin nopeudella noin 68,2 l/min. 671,3 kg fosforioksikloridia lisättiin sellaisella nopeudella, että lietteen tiitteri pysyi seuraavissa luvuissa. Lietteen tiitteri mitataan joka 10. minuutti.

<u>POCl<sub>3</sub>, kg</u>	<u>Lietteen tiitteri, ml</u>
45	12,0 - 14,0
90	13,5 - 15,5
136	15,0 - 17,0
181	16,5 - 18,5
226	18,0 - 20,0
272	19,5 - 21,5
317 ja yli	20,0 - 22,0

Jos tiitteri on suuri, natriumhydroksidin lisäysnopeutta pienennetään. Jos tiitteri on alhainen, niin lisätään natriumhydroksidin lisäysnopeutta.

Sen jälkeen, kun fosforioksidikloridia on lisätty 671,3 kg, pysäytettiin natriumhydroksidin lisääminen. Tämän jälkeen lisättiin vain fosforioksidikloridia noin 90,7 kg tiitterin pienenemiseksi 12 - 15 ml:aan.

10 minuutin kuluttua mitattiin alkalijuoksevuus seuraavan menettelyn mukaisesti.

2,27 l lietettä säädettiin pH-arvoon 4-7 10 paino-%:lla suolahapolla. Testattava tärkkelyskakkunäyte suodatettiin ensin ja pestiin litralla vettä. Sen jälkeen lietettiin 500 g tärkkelyskakkua uudelleen 280 ml:aan vettä 23-27°C:ssa ja säädettiin tiheys arvoon 1,15-1,18 lisäämällä vielä tärkkelyskakua tai vettä 23 - noin 26°C:ssa. Lietenäyte, joka sisälsi 20 g tärkkelystä kuiva-aineena, asetettiin valumissuppiloon ja lisättiin 70 ml 2,0N natriumhydroksidia. Seosta sekoitettiin 3 minuuttia ja välittömästi sekoittamisen jälkeen otettiin alkalijuoksevuuden lukema käyttämällä standardisoitua valumissuppiloa. Käytetyn valumissuppilon "vesiajan" tulisi olla välillä noin 30 ja 40 sekuntia. "Vesiaika" on kulunut kokonaisuena, jonka 100 ml puhdasta vettä tarvitsee kulkeakseen valumissuppilon läpi. Se tarkistetaan ennen jokaisen kokeen alkua.

Alkalijuoksevuuskokeen suorittamiseksi asetetaan alkalinen tärkkelys-suspensio valumissuppiloon ja mitataan ja merkitään muistiin ml:na tärkkelysliuoksen määrä, joka virtaa suppilon läpi "vesiajan" kuluessa. Suppilo pestään hyvin ennen jokaista koetta tarkkojen havaintojen varmistamiseksi.

Alkalijuoksevuuskokeen uskotaan olevan käytännöllisimmän keinon tärkkelyksen ristikkäissitoutumisasteen määrittämiseksi. Koetta on yleisesti kuvattu amerikkalaisessa patentissa 3,238,193 palstoilla 7 ja 8, rivit 40-61 ja vastaavasti 1-9. Periaatteena on verrata näytteen juoksevuuutta standardina käytetyn veden juoksevuuuteen. Kyseisessä tärkkelysnäytteen konsentraatiossa tapahtuu luonnollisesti muutoksia ja vain tärkkelyskonsentraatioiltaan samanlaisia näytteitä voidaan suoraan verrata toisiinsa. Esimerkiksi, jos tärkkelysnäyte on melko paksu, kun se muodostetaan tahnaksi, käytetään pienempi määrä suhteessa veden määrään, jonka kanssa se sekoitetaan, siten että saadaan keskisuuri tai suurempi kuin keskisuuri arvo (50 ml tai yli, noin 90 ml:aan asti).

Tässä yhteydessä kuvattuihin alkalijuoksevuuskokeisiin käytetty valumissuppilo käsittää kaksi pääosaa, suppilorungon ja siihen irroitettavasti kiinnitetyn suppilokärjen. Suppilon aukon läpi tapahtuvan virtauksen säätämiseksi käsin voidaan käyttää yksinkertaista mäntätyypistä, kavennettua venttiiliä lasivarressa. Suppilon osat ovat tarkkuuskoneistetut ruostumattomasta teräksestä ja kaikki sen osat, jotka tulevat kosketukseen koenäytteiden kanssa, ovat kiilloitettut hyvin siileiksi.

Suppilon runko rajoittaa yleisesti katsoen kartion muotoisen astian, jossa on vastakkaisten suppenevien suppilon seinämien välillä  $60^{\circ}$  kulma (tai kaventuma). Suppilon rungon korkeus on niin suuri, että se voi pitää vähintään 100 ml:n näytteen. Suppilon kapeimpaan osaan on tehty 7,036 mm aukko ja nesteen kulutie suppilon kärjen kiinnittämistä varten. Nestesola on 25,4 - 12,7 mm pitkä aukosta suppilon rungon kapeaan päähän. Suppilon rungon vastakkainen suuri aukko on ylöspäin, ja kavennettu venttiili pistetään kokeiden aikana ylhäältä alaspäin pienempään aukkoon. Kun tätä venttiiliä käytetään suppilon "vesiajan", saadaan koearvot. Suppilon kärki on kupin muotoinen elin, joka kiertäen sopii suppilon rungon kapeaan päähän. Suppilon kärjen sisäkammio on puolipyörän muotoinen, ja sen halkaisija on 4,76 mm. Alemman keskellä sijaitsevan reiän suuruus on 1,778 mm pituuden ollessa 1,250 mm. Suppilon rungon solan alemman pään kokonaispituus suppilon kärjen alemman ulkopuoliseen aukkoon sisältää pallokammion korkeuden (2,560 mm) ja suppilon kärjen reiän pituuden (1,250 mm).

Tässä menetelmän kohdassa määritetään tahnautumislämpötila seuraavan

menettelyn mukaisesti. Menetelmää on yleisesti kuvattu seuraavassa julkaisussa: Schoch et al. Microscopic Examination of Modified Starches, Analytical Chemistry 28: 382-387 (1956). Tässä menetelmässä käytetään sähköisesti kuumennettua mikroskoopin Kofler-objektipöytää kuumentamaan pisaraa 0,1-0,2-prosenttista tärkkelyssuspensiota mikroskooppilevyllä. Kuumennusnopeus säädetään noin 2°C/min. Kuumentamisen aikana tarkkaillaan rakeita tavallisella ja polaroidulla valolla. Normaalia valoa käytettäessä rakeiden tahnautuminen voidaan huomata muodon ja koon muutoksesta rakeen alkaessa turvota. Polaroidulla valolla havaitaan polarisaattoristin häviäminen, joka osoittaa kahtaistaitteisuuden häviämistä. Rakeet tahnautuvat jollakin lämpötila-alueella, ja merkitään muistiin lämpötila hetkellä, jona arvioidaan, että 50 % mikroskoopin näkökentän rakeista on menettänyt polarisaattoristinsä. Tämän lämpötila määritellään tahnautumislämpötilaksi tätä koetta varten.

Jotta prosessi voidaan lopettaa, alkalijuoksevuuden tulisi olla vähintään 75 ml ja tahnautumislämpötilan vähintään 60,0°C. Jos joko alkalijuoksevuus tai tahnautumislämpötila on alle näiden arvojen, lietteen alkalisuus säädetään tiitteri-arvoon 16 - 18 ml 10-prosenttisella natriumhydroksidilla (tarvitaan noin 1643,3 kg natriumhydroksidia, k.a.). Sen jälkeen lisätään pH-arvoon 5,3 - 5,6 60%:lla rikkihapolla (tarvitaan noin 544,3 kg). Tämä pH:n säätövaihe suoritetaan myös silloin, kun ei ole ollut välttämätöntä lisätä vielä lisää natriumhydroksidia ja fosforioksidikloridia, kuten edellä on kuvattu, jotta alkalijuoksevuus ja tahnautumislämpötilat tulisivat vieläkin suuremmiksi.

Sen jälkeen liete seulotaan 60 mesh'in seulan läpi ravistelulaitteessa ja suodatetaan pesten mahdollisimman hyvin. Tämän jälkeen suodatettu tärkkelys kuivataan 8 - 12 % kosteuteen ja jauhetaan. Jauhettu tärkkelystuote muodostuu fosforioksidikloridilla ristikkäissidotuista tärkkelysrakeista, joiden hiukkaskoko on 12 - 40 mikronia ja jolloin vähintään 22 % rakeista on 22 mikronia tai suurempia. Pestyn, ristikkäissidotun tuotteen tahnautumislämpötila on vähintään 71°C verrattuna 59°C:een, joka se oli ennen edellä kuvattua ristikkäissidostavaa reaktiota.

Näin saatua tuotetta voidaan käyttää suoja-aineena hiilettömässä paperipäälysteissä, joissa päällystämismenetelmän vuoksi tärkkelysrakeisiin kohdistuu liian paljon lämpöä. Ristikkäissidotut rakeet sietävät

32°C:sta lämpötilaa 40 minuutta. Paremman lämmönkestävyytensä vuoksi tämän tuote sopii hyvin käytettäväksi suurilämpötilaisessa päällystysmenetelmässä, jolla valmistetaan hiiletöntä jäljennöspaperia. Käyttämällä tätä lämmönkestävää, ristikkäissidostettua, suurirakeista tärkkelystä, jää pois tahrautumisongelma, joka oli olemassa, kun suurilämpötilaisessa paperinpäällystyslaitteessa käytetään vähemmän lämmönkestävää, suurirakeista tärkkelystä.

Tämän keksinnön mukainen tärkkelysjohdannainen korvaa taloudellisesti arrow-juuritärkkelysrakeet. Tämä suhteellisesti halvempi ja helpommin saatavissa oleva vehnätärkkelysrae toimii hyvin samoissa käsittelyoloissa kuin arrow-juuritärkkelys.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä tärkkelyksen ristikkäissitomiseksi tahnautumislämpötilan kohottamiseksi vähintään  $10^{\circ}\text{C}$  korkeammaksi kuin ennen ristikkäissitomista, t u n n e t t u siitä, että valmistetaan rakeisen tärkkelyksen vesisuspensio alle  $38^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa, lisätään tähän suspensioon alkaalista vesiliuosta pH:n säätämiseksi arvoon 11,5 - 11,7, lisätään suspensioon kontrolloidusti fosforioksikloridia rakeisen tärkkelyksen ristikkäissitoutumisen aikaansaamiseksi, säädetään suspension pH arvoon 11,5 - 11,9 alkaalisella vesiliuoksella ja samanaikaisesti mutta erikseen lisätään fosforioksikloridia ja alkaalista vesiliuosta suspension pH:n pitämiseksi arvossa 11,5 - 11,7, alle  $32^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilassa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkaali on natriumhydroksi.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rakeinen tärkkelys on vehnätärkkelys.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vehnätärkkelys sisältää rakeita, joiden koko on 12- 40 mikronia.

Patentkrav

1. Förfarande för tvärbinding av stärkelse för höjning av förklistringstemperaturen minst  $10^{\circ}\text{C}$  högre än före tvärbindingen, k ä n n e t e c k n a t därav, att en vattensuspension av kornig stärkelse framställs under  $38^{\circ}\text{C}$ , till denna suspension sätts en alkalisk vattenlösning för reglering av pH till 11,5 - 11,7, till suspension sätts kontrollerat fosforoxiklorid för åstadkommande av tvärbinding av den korniga stärkelsen, suspensionens pH regleras till 11,5 - 11,9 med en alkalisk vattenlösning och samtidigt men separat tillsätts fosforoxiklorid och alkalisk vattenlösning för upprätthållande av suspensionens pH vid 11,5 - 11,7 under  $32^{\circ}\text{C}$ .
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalit är natriumhydroxid.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att stärkelsen är vetestärkelse.
4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att vetestärkelsen innehåller korn med en storlek på 12 - 40 mikroner.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-