



SUOMI-FINLAND

(FI)

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

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT**

87225

**C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 10 12 1992**

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08B 30/12, 31/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	883117
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	30.06.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	30.06.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	08.01.89
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
07.07.87 GB 8715941 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Warner-Lambert Company, Delaware, US; 201 Tabor Road, Morris Plains, N.J. 07950, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

**1. Sachetto, Jean-Pierre, Dinkelbergstrasse 27, 4125 Riehen, Switzerland, (CH)
2. Stepto, Robert Frederick Thomas, Stoerklingasse 44, 4125 Riehen, Switzerland, (CH)
3. Zeller, Heinz, Steinbuehlallee 55, 4054 Basel, Switzerland, (CH)**

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen sulatteen valmistamiseksi, ja menetelmällä
saatu tärkkelys
Förfarande för framställning av en smälta av destrukturerad stärkelse och med förfarandet
erhållen stärkelse**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen, joka sisältää äärellisen määrän elektrolyyttejä, sulatteen muodostamiseksi, jossa menetelmässä

- A. käytetään tärkkelysmateriaalia, joka sisältää vapaita elektrolyyttejä ja/tai sitoutuneita fosfaattisuoloja,**
- B. poistetaan osittain tai kokonaan vapaat elektrolyytit ja/tai metalliset kationit tärkkelyksen fosfaattiryhmistä,**
- C. mahdollisesti vapaiden fosfaattiryhmien vapaista H⁺-ioneista osa tai kaikki korvataan metallisilla yksiarvoisilla ja/tai moniarvoisilla kationeilla,**
- D. saadun tärkkelysmateriaalin vesipitoisuudeksi vakioidaan 10-25 % laskettuna tärkkelyksen ja veden painosta,**
- E. mainittua tärkkelys/vesikoostumusta kuumennetaan korotussa paineessa lämpötilaan, joka on riittävä oleellisesti muuttamaan tärkkelyksen rakennetta, samalla mainittu vesipitoisuus säilyttäen, kunnes muodostuu rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen sulate.**

Tämä keksintö koskee edelleen menetelmää, jossa

- F. mainittu sulate (joka saadaan edellä kohdassa E.) mahdollisesti sen jälkeen, kun sulate on valmistettu muotoiluksi tuotteeksi, jäädytetään lämpötilaan, joka on alle mainitun koostumuksen lasittumislämpötilan, kiinteän muotoillun tuotteen valmistamiseksi.

Uppfinningen avser ett förfarande för framställning av en smälta av destrukturerad stärkelse innehållande en finit mängd av elektrolyter, vilket förfarande omfattar att

- A. man använder ett stärkelsematerial vilket innehåller fria elektrolyter och/eller bundna fosfatsalter,
- B. man avlägsnar helt eller delvis de fria elektrolyterna och/eller metalliska katjonerna från fosfatgrupperna i stärkelsen,
- C. eventuellt ersätter en del eller alla av de fria H^+ -jonerna i de fria fosfatgrupperna med metalliska monovalenta och/eller polyvalenta katjoner,
- D. konditionerar det erhållna stärkelsematerialet till ett vatteninnehåll av 10-25 vikt-% beräknat på basen av stärkelse och vatten,
- E. uppvärmer nämnda stärkelse/vattenkomposition till en förhöjd temperatur vilken är tillräcklig för att väsentligen destrukturerad stärkelsen samtidigt som nämnda vatteninnehåll bibehålls, tills en smälta av destrukturerad stärkelse har bildats.

Uppfinningen avser ytterligare ett förfarande, i vilket

- F. man avkyler nämnda smälta (såsom den erhållits under E.) eventuellt efter formning av smältan till formade artiklar, till en temperatur under nämnda kompositions glasomvandlingstemperatur för att bilda fasta formade artiklar.

Menetelmä rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen sulatteen valmistamiseksi, ja menetelmällä saatu tärkkelys -
Förfarande för framställning av en smälta av destrukturerad stärkelse och med förfarandet erhållen stärkelse

Tämä keksintö koskee destrukturoitua eli rakenteeltaan muunnettua tärkkelystä, joka sisältää äärellisen määrän elektrolyyttejä, ja menetelmää sen valmistamiseksi.

Viimeaikoina on tullut tunnetuksi, että luonnontärkkelys, jota esiintyy kasvituotteissa ja joka sisältää määrätyn määrän vettä, voidaan käsitellä korotetussa lämpötilassa ja suljetussa astiassa ja siitä johtuen korotetussa paineessa sulatteen muodostamiseksi. Menetelmä suoritetaan edullisesti ruiskuvalukoneessa tai ekstruusiolaitteessa. Tärkkelys syötetään syöttösuppilon läpi pyörivälle, edestakaisin liikkuvälle syöttöruuville. Syötetty aine liikkuu pitkin ruuvia kohti kärkeä. Tämän prosessin kuluessa sen lämpötila nousee sylinterin ulkopuolella kiertävien ulkoisten kuumentimien ja ruuvin leikkausvaikutuksen johdosta. Alkaen syöttöalueelta ja jatkuen puristusalueelle, hiukkasmainen syötetty aine muuttuu vähitellen sulaksi. Sen jälkeen se kuljetetaan mitausalueen läpi, jossa tapahtuu sulatteen homogenointi, kohti ruuvin kärkeä. Sulannut aine ruuvin kärjessä voidaan sen jälkeen käsitellä edelleen ruiskuvalu- tai ekstruusiomenetelmällä tai jollain muulla termoplastisten sulatteiden tunnetulla menetelmällä.

Tämä käsittely, joka on kuvattu EP-patenttihakemuksessa nro 84 300 940.8 (julkaisunumero 118 240), tuottaa rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen. Syy tähän on siinä, että tärkkelys kuumennetaan sen komponenttien sulamis- ja lasittumislämpötilojen yläpuolelle niin, että komponenteille tapahtuu endotermisiä muutoksia. Tämän seurauksena tapahtuu tärkkelysrakeiden molekyyli-rakenteen sulaminen ja epäjärjestäytyminen niin, että saadaan rakenteeltaan muunnettu tärkkelys.

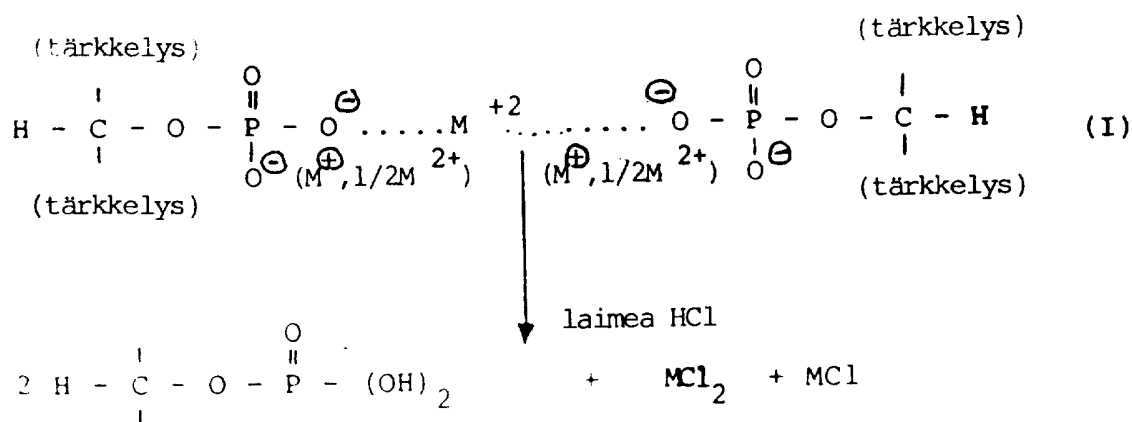
Vaikka tällainen rakenteeltaan muunnettu tärkkelys on käytökelpoinen valu- ja puristusmenetelmissä, on havaittu, että valetuilla osilla on suhteellisen paljon pintavikoja ja valmistetuilla aineilla on yleensä suhteellisen alhaiset venyvyydet. Edelleen todettiin, että optimiprosessilämpötila on noin 140°C:sta noin 180°C:seen.

Nyt on todettu, että tärkkelyksestä, joka on käsitelty tämän keksinnön mukaisesti, saadaan materiaali, jossa esiintyy huomattavasti vähemmän vikoja, sillä on suhteellisesti suuremmat venyvyydet ja sitä voidaan käsitellä alhaisemmissa lämpötiloissa ja pienemmissä paineissa rakennemuutoksen aikaansaamiseksi. Tämän keksinnön mukaisella tärkkelysmateriaalilla on myös parannetut virtausominaisuudet, erityisesti ohutseinäisten tuotteiden valmistukseen niin, että parannetusta prosessoitavuudesta johtuen vialliset osat minimoituvat sekä tarpeelliset myöhemmin suoritettavat kontrollit vähenevät. Edelleen on mahdollista toistuvasti ohjata sulatteen muodostumislämpötilaa.

Oletetaan, että monet fosfaattiryhmistä, joita tietyt luonnontärkkelykset (natiivitärkkelykset) sisältävät, ovat kaksiarvoisten ionien, kuten kalsium- tai magnesiumionien silta- lastamia. Tällaisten fosfaattiryhmien konsentraatio, t.s. esiintyvien fosfaattiryhmien lukumäärä anhydro-glukoosiyksikköä (anhydro-glucose units = AGU) kohti, vaihtelee huomattavasti eri tärkkelyksillä. Perunatärkkelyksellä täksi konsentraatioksi on saatu noin yksi fosfaattiryhmä/200-400 AGU:ta.

Kun tällainen tärkkelys pestään riittävällä vesimäärällä alhaisessa pH:ssa, t.s. laimealla hapolla, fosfaattisillat hajoavat ja saadaan vapaita fosfaattiryhmiä. Monilla fosfaattiryhmän sisältävillä tärkkelyksillä on "avoin" rakenne ja niihin tunkeutuu helposti vesipitoista väliainetta niin, että huomattava osa kaksiarvoisista siltakationeista voidaan pestä pois suhteellisen lyhyessä ajassa, t.s. muutamassa minuutissa.

Kun sillan muodostavat kalsiumionit pestään pois esim. laimealla HCl:llä, tapahtuu seuraava reaktio:



Edellä esitetyssä kaavassa M^+ tarkoittaa H^+ -, Na^+ - tai K^+ -ionia; M^{2+} tarkoittaa Ca^{2+} - tai Mg^{2+} -ionia.

Kuten huomataan happokäsittelyssä substituoimattomat fosforihapporyhmät liittyvät muodostuneeseen tärkkelykseen.

Tässä yksi mooli fosfaattiryhmiä vastaa kahta ekvivalenttia. Yksi mooli M^{2+} -ioneja vastaa kahta ekvivalenttia; yksi mooli M^+ - ja H^+ -ioneja vastaa kumpikin yhtä ekvivalenttia. Yksi ekvivalentti määritellään ionilajien, jotka sisältävät ionivauruksen yhden moolin, moolien lukumääränä.

Kuten edellä esitetystä kaavasta (I) nähdään, fosfaattisilta sisältää 2 fosfaattiryhmää ja vähintään yhden M^{2+} -kationin ja kaksi M^+ -kationia.

On myös todettu, että tärkkelys sisältää usein pieniä määriä vapaita elektrolyyttejä, t.s. elektrolyyttejä, jotka eivät ole sitoutuneet fosfaattiryhmiin ja jotka yleensä ovat vesiliukoisia niin, että ne voidaan pestä pois vedellä, mieluummin demineralisoidulla vedellä. Näitä elektrolyyttejä voi esiintyä joko alunperin perunoissa tai niitä voi tulla mukaan myöhemmin valmistuksen yhteydessä, t.s. käytettäessä vettä ja kuivattaessa.

Nyt on todettu, että nämä vapaat elektrolyytit ja fosfaattiryhmiin assosioituneiden kationien tyypit ja konsentraatiot vaikuttavat voimakkaasti tärkkelyksen prosessoitavuuteen rakennemuunnoksen ja sulatteen muodostuksen yhteydessä. Eri-tyisestään on todettu, että kun vapaat elektrolyytit osittain tai kokonaan poistetaan ja/tai kun M^{2+} -ionit, jotka voivat sillastaa fosfaattiryhmät, tai metalliset M^+ -ionit, jotka assosioituvat näihin fosfaattiryhmiin, poistetaan osittain tai kokonaan tärkkelyksen prosessoitavuus rakennemuunnoksen ja sulatteen muodostuksen yhteydessä huomattavasti paranee ja edellä mainituilta haitoilta välttyään huomattavassa määrin.

Tämä keksintö koskee menetelmää rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen sulatteen valmistamiseksi, joka sisältää äärellisen määrän elektrolyyttejä, jossa menetelmässä:

- A. lähdetään tärkkelysmateriaalista, joka sisältää vapaita elektrolyyttejä ja/tai sitoutuneita fosfaattisuoloja,
- B. poistetaan osittain tai kokonaan vapaat elektrolyytit ja/tai metalliset kationit tärkkelyksen fosfaattiryhmistä,
- C. mahdollisesti fosfaattiryhmien vapaista H^+ -ioneista osa tai kaikki korvataan metallisilla yksiarvoisilla ja/tai moniarvoisilla kationeilla,
- D. saadun tärkkelysmateriaalin vesipitoisuudeksi vakioidaan 10-25 paino-%:iin laskettuna tärkkelyksen ja veden painosta, ja
- E. mainittu tärkkelys/vesikoostumus kuumennetaan korotetussa paineessa lämpötilaan, joka on riittävä oleellisesti muuttamaan tärkkelyksen rakennetta, samalla kun mainittu vesipitoisuus säilytetään, kunnes muodostuu rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen sulate.

Tämä keksintö koskee myös mainitulla menetelmällä saadun rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen sulatetta.

Tämä keksintö koskee edelleen menetelmää, jossa

F. mainittu sulate (joka saatu edellä kohdassa E.) mahdollisesti sen jälkeen, kun sulate on valmistettu muotoiluksi tuotteeksi, jäädytetään lämpötilaan, joka on alle mainitun koostumuksen lasittumislämpötilan, kiinteän muotoillun tuotteen valmistamiseksi.

Tämä keksintö koskee myös mainitulla jäädytysvaiheella F. saatua kiinteää tuotetta.

Edelleen tämä keksintö koskee tällaisen sulatetun ja rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen käyttöä painevalumenetelmissä, kuten painevalussa, ruiskuvalussa, puhallusvalussa tai ekstruusiassa.

Mahdollisesti tällainen rakenteeltaan muunnettu tärkkelys ensin ekstruoidaan ja leikataan rakeiksi ennen sen käyttöä ruiskuvalu- tai painevalumenetelmissä.

Edullinen menetelmä on sellainen, jossa vapaat elektrolyytit pestään pois kokonaan. Edelleen on edullista, että fosfaattiryhmiin assosioituneita metallisia kationeita poistetaan niin paljon, että Me^{2+} -ionien jäljelle jäävä ekvivalenttien lukumäärä/100 anhydro-glukoosiyksikköä on pienempi kuin 0,3.

Käsite rakenteeltaan tai rakennemuunnettu luonnontärkkelys (natiivitärkkelys) on selitetty edellä. Tärkkelyksellä tarkoitetaan kemiallisesti muuttamatonta tärkkelystä. Tällaisena se käsittää esimerkiksi myös gelatoidun tai keitetyn tärkkelyksen ja sisältää yleensä luonnollisia, kasvipärisiä hiilihydraatteja, jotka koostuvat ensi sijassa amyloosista ja/tai amylopektiinistä. Sitä voidaan uuttaa erilaisista kasveista, esimerkiksi perunoista, riisistä, tapiokasta,

maissista ja viljoista, kuten rukiista, kaurasta ja vehnäs-
tä. Fosfaattiryhmiä sisältävät tärkkelykset valmistetaan
mieluummin perunatärkkelyksestä sekä maissitärkkelyksestä,
mieluummin perunatärkkelyksestä.

Yksinkertaisesti pesu demineralisoidulla vedellä poistaa täy-
sin vapaat elektrolyytit, mutta pesu alhaisen suolapitoisuu-
den omaavalla vedellä voi olla riittävä. Näin saatua pestyä
tärkkelystä voidaan sen jälkeen käsitellä alhaisemmissa lämpö-
tiloissa ja/tai pienemässä paineessa pesemättömään tärkke-
lykseen verrattuna.

Neutraali vesi kuitenkin poistaa ainoastaan vapaat elektro-
lyytit. Tällaisen vesipestyn tärkkelyksen prosessointiominais-
uuksia voidaan edelleen parantaa poistamalla tai osittain
poistamalla myös metalliset kationit. Ne poistetaan pesemäl-
lä tärkkelys alhaisen happoarvon (pH) omaavalla vedellä,
mieluummin pH-arvo on alle 3, mikä voidaan saavuttaa lisää-
mällä pesuveteen kloorivetyhappoa, rikkihappoa tai mitä ta-
hansa sopivaa epäorgaanista tai orgaanista happoa. Mieluim-
min näin käsitelty materiaali huuhdotaan tämän jälkeen neut-
raalilla vedellä.

Happopesu poistaa säännöllisesti myös vapaat elektrolyytit,
kun taas pesu neutraalilla vedellä jättää sitoutuneet fos-
faattisuolat muuttumattomiksi.

Kun kationit poistetaan fosfaattiryhmistä vaiheen B. mukai-
sesti, M^{2+} -ionien edullinen jäljelle jäävä lukumäärä/100
AGU:ta on pienempi kuin 0,2 ja erityisesti tämä lukuarvo on
alle 0,1. Erittäin hyvät tulokset saatiin perunatärkkelyk-
sellä, jolla arvot (käsittelyn jälkeen) olivat lähellä nol-
laa.

Kun kationit on poistettu fosfaattiryhmistä, tällä ta-
valla saatu tärkkelys sisältää vapaita $-O-P(O)(OH)_2$ -ryhmiä
ja tulee happamaksi. pH-arvo voi pudota noin 7:stä noin

3,5:teen laskettuna standardioloissa vesisuspensiossa. Eräissä tapauksissa tällainen alhainen pH-arvo voi olla ei-toivottavaa, koska tällaisessa tärkkelyksessä kuumennettaessa korkeampiin lämpötiloihin, voi tapahtua ketjun ei-toivottavaa degradaatiota, joka vastaavasti huonontaa lopputuotteen mekaanisia ominaisuuksia.

Tämän keksinnön eräänä erityisenä tarkoituksena on sen vuoksi vapaiden happoryhmien neutraloiminen, osittain tai kokonaan, joka vastaa tärkkelykseen sitoutuneiden substituoimattomien fosforihapporyhmien protonien (H^+) osittaista tai kokonaan korvaamista muilla kationeilla, jotka voivat olla yksiarvoisia tai moniarvoisia. Edullisia ovat yksiarvoiset ionit kuten Na^+ , K^+ , NH_4^+ tai kaksiarvoiset ionit kuten Ca^{2+} tai Mg^{2+} . Nämä ionit voidaan lisätä esim. niiden hydroksidien muodossa.

Havaittiin, että on mahdollista lisätä kaksiarvoisia ioneja ja että tällaiset ionit, kuten kalsium tai magnesium, jotka aikaisemmin on poistettu happopesulla, eivät palauta tärkkelyksen alkuperäistä tilaa ja niillä on huomattava positiivinen vaikutus prosessointiominaisuuksiin.

Vaikka vapaiden elektrolyyttien ja fosfaatti-assosioituneiden metallikationien poistaminen alentaa prosessointilämpötiloja ja -paineita, vapaiden protonien neutraloiminen lisää näitä arvoja huomattavassa määrin. Tämän keksinnön mukaisesti on mahdollista muuttaa ja säätää sulatteen muodostumislämpötilaa prosessiolosuhteiden optimoimiseksi, säätämällä tärkkelyksen elektrolyyttipitoisuutta.

Perunatärkkelyksen (pesty hapolla ja kationit lisätty uudestaan titraamalla vastaavilla hydroksideilla) kationipitoisuuden vaikutus voidaan havaita myös seuraavasta taulukosta 1.

Taulukossa 1 annetut arvot sulatteen muodostumislämpötiloiksi on mitattu differentiaalisella pyyhkäisykalometrisella

analyysillä (differential scanning calorimetric = DSC). Tämä sulatteen muodostumislämpötila havaitaan DSC-diagrammissa spesifisenä suhteellisen kapeana piikkinä juuri ennen oksidatiiviselle ja termiselle degradaatiolle tyypillistä endotermistä muuttumista. Tämä piikki häviää heti kun mainittu spesifinen endoterminen muuttuminen on tapahtunut. Tämä viimeinen endoterminen muuttuminen ennen termistä ja oksidatiivista degradaatiota näyttelee tärkeää osaa sulatteen muodostumisessa, josta osoituksena on läpinäkyvättömän tärkkelys/vesisusulatteen muuttuminen läpinäkyväksi.

Kuten on tunnettua alan ammattimiehille, sulatteen muodostumiskäyttäytyminen, t.s. sulatteen muodostumisnopeus, viskositeetit, jne. ruuvisylinterissä riippuu monista tekijöistä, kuten sylinterin koosta, sen pituudesta ja halkaisijasta, ruuvin muotoilusta, pyörimisnopeudesta, kuumennusprofiilista, jne. On myös hyvin tunnettua, että DSC-laitteella rekisteröidyt nimellislämpötilat eivät ole, näytteen ja pidikkeiden äärellisten lämpökapasiteettien ja käytetyn kuumentuksen äärellisten arvojen takia, näytteiden lämpötiloja. Edelleen materiaalin lämpötilat ekstruusiolaitteen tai ruiskuvalulaitteen ruuvissa eivät ole, johtuen sulatteen muodostumislämmöstä, rakenteen muutoksesta ja ruuvin leikkausvaikutuksesta, samoja kuin säädettyt sylinterin lämpötilat ja molemmat näistä lämpötiloista eroavat DSC-laitteen rekisteröimistä nimellislämpötiloista.

Esimerkiksi DSC-analyysi voi osoittaa, että ylempi muuttuminen, t.s. kohta, jossa läpinäkyvätön tärkkelys/vesisulate muuttuu läpinäkyväksi, tapahtuu 182°C:n nimellislämpötilassa, jolloin lämpötila on kohonnut 30°C:sta 180°C:seen 900 sekunnissa. Huolimatta prosessin säädetyistä alemmista lämpötilasta ja lyhyemmästä ajasta, esim. ruiskuvalulaitteessa, verrattuna DSC-mittauksiin, ylempi muuttuminen on tapahtunut johtuen siitä, että todellinen lämpötila DSC-näytteessä on alhaisempi kuin nimellislämpötilat, jotka DSC osoittaa, ja lisäksi ruiskuvalulaitteen säädettyt lämpötilat ovat alhaisemmat kuin ruuvissa olevan materiaalin lämpötilat.

Taulukossa 1 on annettu nimelliset DSC-lämpötilat

Taulukko 1

Perunatärkkelyksen fosfaattiryhmien kationikoostumuksen vaikutus perunatärkkelyksen sulatteen, jonka vesipitoisuus 17 %, muodostumislämpötilaan

<u>Nro</u>	<u>Aine</u>	<u>Kationikoostumus</u> (ilmoitettu ekvi- valenteissa/2 fos- faattiekvivalenttia)				<u>Sulatteen muodos- tumislämpötila</u> (°C) (DSC)
		Ca ⁺⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	H ⁺	
1.	luonnontärkkelys (RX 1279)	1	0,40	-	0,60	184,5
2.	happopesty tärk- kelys (RX 1279)	0	0	-	2	163,1
3.	Ca ²⁺ -tärkkelys	2	0	-	0	200,5
4.	Na ⁺ -tärkkelys	0	2	-	0	211,8
5.	NH ₄ ⁺ -tärkkelys	0	0	2	0	199,1
6.	Ca ²⁺ -Na ⁺ -H ⁺ - tärkkelys	1	0,50	-	0,50	172,6
7.	"	1	0,33	-	0,66	179,1
8.	"	1	0	-	1	182,3
9.	"	0	1	-	1	199,3
10.	"	0,33	1	-	0,66	209,6
11.	"	1	1	-	0	212,3

Taulukosta 1 voidaan nähdä, että luonnontärkkelyksen sulatteen muodostumislämpötila, joka on 184,5°C, voi vaihdella hyvin laajoissa rajoissa alkaen 163,1°C:sta, joka täysin happopestyllä tärkkelyksellä, aina 212,3°C:seen, joka on tärkkelyksellä, joka sisältää 1 ekvivalentin Na⁺- ja 1 ekvivalentin Ca²⁺-ioneja kahta fosfaattiekvivalenttia kohti.

Edelleen voidaan nähdä, että sisällyttämällä uudestaan kalsiumia happopestyyn tärkkelykseen samassa pitoisuudessa kuin

se oli vastaavassa luonnontärkkelyksessä, ja pitämällä muiden kationien jakaantuma suunnilleen samassa, ei sulatteen lämpötilaan saada palautettua takaisin samalla tasolle. Tämän osoittaa selvästi taulukon 1 luonnontärkkelyksen, jossa Ca^{2+} - Na^{+} - H^{+} -koostumuksessa ekvivalentit vastaavasti ovat 1-0,40-0,60 ja sulatteen muodostumislämpötila $184,5^{\circ}\text{C}$, vertailu Ca^{2+} - Na^{+} - H^{+} -tärkkelyskoostumukseen, jossa ekvivalentit ovat 1-0,50-0,50 ja sulatteen muodostumislämpötila 172°C , ja Ca^{2+} - Na^{+} - H^{+} -tärkkelyskoostumukseen, jossa ekvivalentit ovat 1-0,33-0,66 ja sulatteen muodostumislämpötila $179,1^{\circ}\text{C}$.

Saadun vesi- tai happopestyn tärkkelysmateriaalin vesipitoisuus vakioidaan sen jälkeen noin 10-25 %:iin ja mieluummin 10-20 %:iin laskettuna tärkkelyksen ja veden painosta. Edullinen lopullinen vesipitoisuus on 12-19 % ja erityisesti 14-18 % laskettuna tärkkelyksen ja veden painosta.

Sopivalla vesimäärällä vakioitu tärkkelysmateriaali sekoitetaan sen jälkeen mahdollisesti muiden lisäaineiden, kuten tässä järempänä kuvattujen aineiden kanssa ja kuumennetaan korotetussa paineessa yli sen lasittumislämpötilan ja yli sen sulamispisteen. Tämä lämpötila on mieluummin noin $80 - 200^{\circ}\text{C}$, mieluummin noin $90 - 190^{\circ}\text{C}$ ja erityisesti noin 120°C . Minimipaine vastaa näissä lämpötiloissa saavutettua veden höyrynpainetta.

Tärkkelysmateriaali kuumennetaan mieluummin suljetussa tilassa. Suljettu tila voi olla suljettu astia tai tila, joka muodostuu sulamattoman syötetyn materiaalin tiivistävästä vaikutuksesta, kuten tapahtuu ruiskuvaluruuvissa tai ekstruusiolaitteessa. Tässä mielessä ruiskuvalu- tai ekstruusiolaitteen ruuvisylinteri katsotaan suljetuksi astiaksi. Suljettuun astiaan synnytyt paineet vastaavat veden höyrynpainetta käytetyssä lämpötilassa, mutta tietysti voidaan käyttää painetta, kuten on tavallista ruuvisylintereissä. Edullisia käytettäviä paineita ovat ekstruusiomenetelmässä käytetyt ja sinänsä tunnetut paineet, t.s. $0 - 150 \text{ x}$

10^5N/m^2 , mieluummin $0 - 100 \times 10^5 \text{N/m}^2$ ja kaikkein mieluummin $0 - 75 \times 10^5 \text{N/m}^2$.

Tämän keksinnön mukainen rakennemuunnettu tärkkelyssulate esim. ruiskutetaan ohuempiseinäisten tuotteiden ruiskuvalussa käytetyissä normaalipaineissa, jotka ovat $300 \times 10^5 \text{N/m}^2 - 3\,000 \times 10^5 \text{N/m}^2$, mieluummin $700 \times 10^5 \text{N/m}^2 - 2\,200 \times 10^5 \text{N/m}^2$.

Tämän keksinnön mukainen tärkkelysmateriaali voi sisältää tai siihen voidaan sekoittaa lisäaineita, kuten täyteaineita, voiteluaineita, pehmittimiä ja/tai väriaineita.

Nämä lisäaineet voidaan lisätä ennen kuin tärkkelys kuumentetaan sulatteen muodostamiseksi (vaihe E.) tai tämän vaiheen jälkeen. Ensi sijassa tämä riippuu rakennemuunnnetun tärkkelyksen käyttötarkoituksesta.

Tällaisia lisäaineita ovat erilaiset, esim. liivate, kasviproteiinit, kuten auringonkukkaproteiini, soijapapuproteiinit, puuvillansiemenproteiinit, maapähkinäproteiinit, naurisproteiinit (rape seed proteins), veriproteiinit, munaproteiinit, akryloidut proteiinit; vesiliukoiset polysakkariidit, kuten alginaatit, karrageenit, guarkumi, agar, arabikumi ja vastaavat kumit (intiankumi, karaijakumi, traganttikumi), pektiini; selluloosan vesiliukoiset johdannaiset: alkyyliselluloosat, hydroksialkyyliselluloosat ja hydroksialkyylialkyyliselluloosat, kuten metyyliiselluloosa, hydroksimetyyliiselluloosa, hydroksietyyliiselluloosa, hydroksipropyliiselluloosa, hydroksietyyliimetyyliiselluloosa, hydroksipropyliimetyyliiselluloosa, hydroksibutyliimetyyliiselluloosa, selluloosaesterit ja hydroksialkyyliselluloosaesterit, kuten selluloosa-asetyyliiftalaatti (CAP), hydroksipropyliimetyyliiselluloosa (HPMCP), karboksialkyyliselluloosat, karboksialkyylialkyyli-selluloosat, karboksialkyyliselluloosaesterit, kuten karboksimetyyliiselluloosa ja niiden alkali-metallisuolat; vesiliukoiset synteettiset polymeerit, kuten polyakryylihapot ja polyakryylihappoesterit, polymetakryyli-

hapot ja polymetakryylihapoesterit, polyvinyyliasetaatit, polyvinyylialkoholit, polyvinyyliasetaattiftalaatit (PVAP), polyvinyylipyrrolidoni, polykrotonihapot; sopivia ovat myös ftalatoitu liivate, liivatesukkinaatti, ristiinkytetty liivate, selakka, tärkkelyksen vesiliukoiset kemialliset johdannaiset, kationisesti muunnetut akrylaatit ja metakrylaatit, joissa on esimerkiksi tertiäärinen tai kvaternäärinen aminoryhmä, kuten dietyyliaminoetyyliryhmä, joka voidaan kvaternisoida haluttaessa, ja muut samankaltaiset polymeerit.

Tällaisia täyteaineita voidaan mahdollisesti lisätä missä tahansa halutussa määrässä, mieluummin korkeintaan 50 %, edullisesti 3 % - 10 % laskettuna kaikkien komponenttien painosta.

Muita lisäaineita ovat epäorgaaniset täyteaineet, kuten magnesium-, aluminium-, pii-, titaanioksidit, jne. jolloin näiden konsentraatio on mieluummin noin 0,02 paino-%:sta noin 3 paino-%:iin, edullisesti 0,02 - 1 % laskettuna kaikkien komponenttien painosta.

Muita esimerkkejä lisäaineista ovat pehmittimet, joita ovat polyalkyleenioksidit, kuten polyetyleeniglykolit, polypropyleeniglykolit, polyetyleenipropyleeniglykolit, orgaaniset alhaisen molekyylipainon omaavat pehmittimet, kuten glyseroli, glyserolimonoasettaatti, -diasetaatti tai -triasetaatti, propyleeniglykoli, sorbitoli, natriumdietyylisulfosukkinaatti, trietyylisitraatti, tributyylisitraatti, jne. ja niitä lisätään konsentraatioissa, jotka ovat 0,5 - 15 %, mieluummin 0,5 - 5 % laskettuna kaikkien komponenttien painosta.

Esimerkkejä väriaineista ovat tunnetut atsovärit, orgaaniset tai epäorgaaniset pigmentit tai luonnollista alkuperää olevat väriaineet. Epäorgaaniset pigmentit ovat edullisia, kuten raudan tai titaanin oksidit, jolloin näitä sinänsä tunnettuja oksideja lisätään konsentraatioissa, jotka vaihtelee-

vat 0,001 %:sta 10 %:iin, mieluummin 0,5 %:sta 3 %:iin laskettuna kaikkien komponenttien painosta.

Pehmittimen ja veden pitoisuuksien summan ei tulisi mielellään kohota yli 25 %:n ja kaikkein edullisinta olisi, ettei se kohoaisi yli 20 %:n laskettuna kaikkien komponenttien painosta.

Edelleen voidaan lisätä yhdisteitä tärkkelysmateriaalin virtausominaisuuksien parantamiseksi, kuten eläin- tai kasvirasvoja, mieluummin niiden hydrattuja muotoja, erityisesti sellaisia, jotka ovat huoneen lämpötilassa kiinteitä. Näiden rasvojen sulamispiste on mieluummin 50 °C tai sen yli. Edullisia ovat triglyseridit C₁₂-, C₁₄-, C₁₆- ja C₁₈-rasvahappojen kanssa.

Nämä rasvat voidaan lisätä yksinään ilman että lisätään täyteaineita tai pehmittimiä.

Nämä rasvat voidaan lisätä edullisesti yksinään tai yhdessä mono- ja/tai diglyseridien tai -fosfatidien, erityisesti lesitiinin kanssa. Mono- ja diglyseridit johdetaan mieluummin edellä kuvatun tyyppisistä rasvoista, t.s. C₁₂-, C₁₄-, C₁₆- ja C₁₈-rasvahappojen kanssa.

Rasvojen, mono-, diglyseridien ja/tai lesitiinin käytetty kokonaismäärä on korkeintaan 5 % ja mieluummin noin 0,5 - 2 % kokonaiskoostumuksen painosta.

Edelleen suositellaan lisättäväksi piidioksidia tai titaani-dioksidia konsentraatiossa, joka on noin 0,02 - 1 % kokonaiskoostumuksen painosta. Nämä yhdisteet vaikuttavat teksturointiaineena.

Materiaalit, jotka käsitellään edellä kuvatulla tavalla, muodostavat kuumennettaessa suljetussa astiassa t.s. kontrolloidussa vesipitoisuudessa ja paineoloissa, termoplasti-

set ominaisuudet omaavan sulatteen. Tällaista sulatetta voidaan käyttää erilaisissa menetelmissä aivan vastaavasti kuin termoplastisia aineita. Näitä menetelmiä ovat ruiskuvalu, puhallusvalu, ekstruusio ja koekstruusio (tanko-, putki- ja kalvoekstruusio) ja puristusmuovaus, joita menetelmiä käytetään tunnettujen tuotteiden valmistamiseksi. Näitä tuotteita ovat pullot, levyt, kalvot, pakkausaineet, putket, sauvat, laminaatit, säkit, pussit, farmaseuttiset kapselit.

Seuraavat esimerkit kuvaavat edelleen keksintöä.

Esimerkki 1

Liukoisten elektrolyyttien poistaminen pesemällä luonnon-
tärkkelys demineralisoidulla vedellä.

10 kg luonnonperunatärkkelystä (RX 1075, Roquette) pestiin Buechner-suppilossa kaikkiaan 50 litralla demineralisoitua vettä. Sen jälkeen pesty tärkkelys puristettiin suodatinpaperilla ja kuivattiin ilmastoidussa huoneessa kunnes sen vesipitoisuudeksi oli vakiintunut 17 %.

Analyysi suoritettiin ennen pesua ja sen jälkeen ja saadut tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

	ALUSSA (ennen pesua)	LOPUSSA (pesun jälkeen)
AGU:n lkm/fosfaattiryhmä	223	262
AGU:n lkm/M ²⁺	625	645
AGU:n lkm/M ⁺	312	523

Edellä esitetyistä tuloksista voidaan nähdä, että jonkin verran vapaata fosfaattisuolaa on peseytynyt pois tärkkelyksestä. Pesuvesi konsentroitiin ja liuennut suola saostettiin lisäämällä konsentraattiin alkoholia. Tämä sakka suodatet-

tiin ja puhdistettiin liuottamalla se uudestaan pieneen tilavuuteen vettä ja saostamalla uudestaan.

Talteenotetun suolan tavanomainen analyysi osoitti, että anioni oli fosfaatti (voimakkaasti positiivinen testi molybdaatilla, testit negatiiviset karbonaatilla, kloridilla, sulfaatilla). Kationit, jotka määritettiin atomiabsorptiospektroskopisesti, olivat pääasiallisesti K^+ , Na^+ , pieniä määriä Ca^{2+} ja Mg^{2+} .

Esimerkki 2

Pestyn perunatärkkelyksen (pesty demineralisoidulla vedellä) rakenteen muuntaminen ja sulatteen muodostaminen

Vesipesty luonnonperunatärkkelys, joka saatiin esimerkissä 1, voiteluaine/irrotusaine (hydrattu triglyseridi), suola virtauskiihdytin (lesitiini) ja teksturointiaine (TiO_2) sekoitettiin suhteellisissa annoksissa pikajauhesekoittimessa 10 minuutin ajan niin, että saatiin koostumus, joka muodostui 83 osasta vesipestyä perunatärkkelystä, 0,8 osasta hydrattua triglyseridiä, joka sisälsi rasvahappoja $C_{18}:C_{16}:C_{14}$ painoprosenttisuhhteessa 65:31:4, 0,4 osasta le-sitiiniä, 0,4 osasta titaanidioksidia ja 17 osasta vettä, vapaasti virtaavana jauheena. Tämä jauhe syötettiin suppi-loon ja siitä edelleen ruuvisylinteriin, jonka lämpötilaprofiili ja ruuvien kiertonopeus on esitetty taulukossa 3 tälle kokeelle. Sen jälkeen ruiskutettiin ruiskuvalulaitteeseen farmaseuttisten säiliöiden valmistamiseksi. Tärkeät ruiskuvaluparametrit rekisteröitiin ja valettujen osien visuaalinen laatu (viallisuus-%) tarkastettiin ja on myös esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

	PESEMÄTÖN TÄRKKELYS				VESIPESTY TÄRKKELYS			
	(RX 1075, Roquette)				(RX 1075, Roquette)			
sulatteen muodostu-								
misen ja ruiskuvalun								
<u>parametrit</u>	T _b	T _m	T _e	T _n	T _b	T _m	T _e	T _n
lämp.prof.[°C]	90	/165/165/165			90	/165/165/165		
oloaika ruuvipuris-		690				690		
timessa [s]								
ruiskutuspaine [baari]		1830				1500		
ruiskutusaika [s]		0,2				0,2		
ruuvin kiertonopeus		200				200		
[kierr./min]								
takapaine [baari]		110				110		
kiertoaika [s]		9,5				9,5		
<u>Laatu</u>								
viallisuus [%]		0,1				0,01		

T_b = lämpötila ruuvin alussa
 T_m = " " keskellä
 T_e = " " lopussa
 T_n = " " suuttimessa.

Edellä olevasta nähdään, että pestyä tärkkelystä voidaan työstää alhaisemmassa ruiskutuspaineessa ja saatujen valet-
tujen osien laatu on parempi.

Esimerkki 3

(Pesu laimealla hapolla)

600 g luonnonperunatärkkelystä suspendoitiin 700 ml:aan 0,2 N HCl:ää ja sekoitettiin 10 minuuttia. Suspensio suodatettiin ja tärkkelys pestiin suodattimella kolme kertaa 200 ml:n annoksilla 0,2 N HCl:ää. Sen jälkeen tärkkelys taas suspendoitiin 500 ml:aan 0,2 N HCl:ää, sekoitettiin uudestaan 10 mi-

nuuttia, suodatettiin, pestiin kolme kertaa 200 ml:n annoksilla 0,2 N HCl:ää.

Tämän HCl-käsittelyn jälkeen ylimääräinen happo poistettiin pesemällä demineralisoidulla (deionisoidulla) vedellä seuraavalla tavalla: tärkkelys pestiin kaksi kertaa 200 ml:n annoksilla deionisoitua vettä, jonka jälkeen suspendoitiin 500 ml:aan deionisoitua vettä. Tämä pesuprosessi deionisoidulla vedellä (ylimääräisen hapon poistamiseksi) toistettiin kaksi kertaa, jotta saatiin HCl:stä vapaa tärkkelys. Tämä tarkistettiin lisäämällä pesuveteen hopeanitraattia. Sen jälkeen, kun pesuvedestä ei enää saostunut hopeakloridia, oli pesu tapahtunut täydellisesti. Pesty tärkkelys puristettiin suodatinpaperilla ja kuivattiin ilmastoidussa huoneessa (25°C, suht.kost. 40 %) kunnes vesipitoisuudessa saavutettiin noin 17 %:n tasapaino. Toisessa kokeessa märkä tärkkelys käsiteltiin leijukerroslaitteessa ilmavirralla 50°C:ssa kunnes tärkkelyksen kosteuspitoisuudeksi tuli 17 paino-%:a (mikä tarkastettiin ottamalla tärkkelysnäyte tietyin aikaväleihin).

Analyysit suoritettiin ennen tärkkelyksen happopesua ja sen jälkeen ja saadut tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 4:

Taulukko 4

	ALUSSA (ennen pesua)	LOPUSSA (pesun jälkeen)
AGU:n lkm/fosfaattiryhmä	266	269
AGU:n lkm/M ²⁺	626	18 000
AGU:n lkm/M ⁺	617	20 000
pH	6,8	3,55
(20 g 100 ml:ssa deionisoitua vettä)		

Esimerkki 4

(Pesu laimealla hapolla)

3 000 g perunatärkkelystä suspendoitiin sekoittimessa 3 litran kanssa 0,3 N HCl-liuosta ja sekoitettiin sekoittimen potkurilla suurella nopeudella 5 minuuttia. suspensio suodatettiin, pestiin 1 litralla deionisoitua vettä ja laitettiin takaisin sekoittimeen, suspendoitiin 3 litraan deionisoitua vettä. sekoitettiin 10 minuuttia, jonka jälkeen materiaali suodatettiin taas ja pestiin suodattimella deionisoidun veden annoksilla kunnes pesuvesi ei enää sisältänyt kloridi-ioneja, mikä tarkastettiin hopeanitraattitestillä. Märkä tärkkelys puristettiin suodatinpaperilla, jonka jälkeen se levitettiin muovitarjottimille ilmastoituun huoneeseen kunnes kosteuspitoisuudeksi saatiin 17,2 %. Analyysitulokset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5

ANALYYSITULOKSET

	ALUSSA	LOPUSSA
	(ennen pesua)	(pesun jälkeen)
AGU:n lkm/fosfaattiryhmä	310	307
AGU:n lkm/M ²⁺	443	6 400
AGU:n lkm/M ⁺	690	25 000
pH	7,5	4,0
(20 g 100 ml:ssa deionisoitua vettä)		

Esimerkki 5

Happopesty perunatärkkelys, joka saatiin esimerkissä 3, voiteluaine/irrotusaine (hydrattu triglyseridi), sula virtauskiihdytin (lesitiini) ja teksturointiaine (TiO₂) sekoitettiin suhteellisissa annoksissa pikajauhesekoittimessa 10 minuutin ajan niin, että saatiin koostumus, joka muodostui 83 osasta tärkkelystä, 0,8 osasta hydrattua triglyseridiä, joka sisälsi rasvahappoja C₁₈:C₁₆:C₁₄ painoprosenttisuhteessa 65:31:4, 0,4 osasta lesitiiniä, 0,4 osasta titaa-

nidioksidia ja 17 osasta vettä, vapaasti virtaavana jauheena. Tämä jauhe syötettiin suppiloon ja siitä edelleen ruuvisylinteriin, jonka lämpötilaprofiili ja ruuvin kiertonopeus on esitetty taulukossa 6 tälle kokeelle. Sen jälkeen ruiskutettiin ruiskuvalulaitteeseen vetokoekappaleiden valmistamiseksi. Ruuvisylinterissä oloaika, kiertoaika ja ruiskutus-paine on esitetty myös taulukossa 6.

Taulukko 6

	Ruuvin lämpötilaprofiili (°C)				Ruuvin kiert. (kierr./min)	Ruisk. paine (baari)	Kierto aika (s)	Oloaika (s)
	T _b	T _m	T _e	T _n				
Seos, jossa luonnontärkk.	90	/170	/170	/170	81,6	1750	23,4	750
Esim. 5 seos	90	/130	/130	/130	95,2	1300	7,6	240
Esim. 6 seos	90	/130	/130	/130	102	1400	10	300

Seokset, joissa
taulukon 1 aineet

aine nro

3	90	/180	/180	/180	80	1700	20	700
4	90	/190	/190	/190	75	1720	20	720
5	90	/180	/180	/180	80	1700	20	700
6	90	/150	/150	/150	90	1500	15	500
7	90	/160	/160	/160	85	1600	18	600
8	90	/160	/160	/160	85	1600	18	600
9	90	/170	/170	/170	82	1650	19	650
10	90	/180	/180	/180	75	1700	20	700
11	90	/190	/190	/190	75	1720	20	720

Tulokset osoittavat, että käytettäessä happopestyjä tärkkelyksiä, prosessointi voidaan suorittaa alhaisemmassa lämpötilaprofiilissa (40°C alle luonnontärkkelyksen). Myös kiertoaika ja oloaika ruuvisylinterissä ovat pienentyneet, mikä tekee mahdolliseksi valmistusnopeuden nostamisen verrattuna luonnontärkkelykseen.

Tulokset materiaaleilla nro 10 ja 11 osoittavat, että on mahdollista prosessoida erityisesti tämän keksinnön mukaisesti käsiteltyjä tärkkelyksiä lämpötiloissa, jotka ovat 10-20°C korkeampia kuin käsittelemättömän luonnontärkkelyksen. Näissä korkeammissa prosessilämpötiloissa käsittelemä-

tön luonnontärkkelys alkaisi usein hiljakseen hajota. Prosessointi korkeammassa lämpötilassa on käyttökelpoinen tiettyissä tapauksissa.

Esimerkki 6

Happopesty perunatärkkelys, joka saatiin esimerkissä 4, voiteluaine/irrotusaine (hydrattu triglyseridi), sula virtauskiihdytin (lesitiini) ja teksturointiaine (TiO_2), sekoitettiin samoissa suhteellisissa annoksissa kuin esimerkin 5 happopestyä tärkkelystä valmistettaessa, käyttäen pikajauhesekeitä 10 minuutin ajan. Saatua jauhe syötettiin supin läpi ruuvisylinteriin, jonka lämpötilaprofiili ja ruuvinkiertoaika on esitetty taulukossa 6 tälle kokeelle. Sen jälkeen ruiskutettiin ruiskuvalulaitteeseen vääntömomenttipainetestien suorittamiseksi. Oloaika ruuvisylinterissä, kiertoaika ja ruiskutusaine on myös esitetty taulukossa 6.

Jotta voitaisiin verrata näiden happopestyjen tärkkelysten prosessikäyttäytymistä ja ruiskuvalulla saatujen tuotteiden laatua, valmistettiin samanlaiset seokset käyttäen luonnontärkkelystä. Vastaava jauheseos valmistettiin samalla laitteella kuin esimerkissä 5 on esitetty ja lämpötilaprofiili, ruuvinkiertoaika, oloaika ruuvisylinterissä, kiertoaika ja ruiskutusaine olivat taulukossa 6 esitetyt.

Taulukko 6: Prosessikäyttäytymistä ruiskuvalulaitteessa vertailtiin seoksilla, jotka sisälsivät luonnontärkkelyksiä (ei käsitelty tämän keksinnön mukaisesti), seoksiin, jotka oli valmistettu happopestyistä tärkkelyksistä.

Esimerkki 7

100 g:sta esimerkin 3 mukaisesti saatua happopestyä tärkkelystä analysoitiin sen vapaan protoni- ja kationipitoisuuden suhteen. Tulokset on esitetty taulukossa 1, rivillä 2.

Sen jälkeen tämä tärkkelys suspendoitiin demineralisoituun veteen. Automaattisella titrauslaitteella lisättiin vastavat määrät NaOH:ta, KOH:ta, NH_4OH :ta ja $\text{Ca}(\text{OH})_2$:ta muiden taulukossa 1 esitettyjen koostumusten saamiseksi. Kun suodatettiin ja kuivattiin saatiin tuotteita, joilla nämä erilaiset osuudet aikaansaivat kationien täydellisen vaihtumisen, joka käytännöllisesti katsoen vastasi tärkkelyksen kaikkia fosfaattiryhmiä. Sen jälkeen materiaaliin sekoitettiin esimerkissä 5 kuvatut lisäaineet ja ruiskutettiin valulaitteeseen, jonka olosuhteet on annettu taulukossa 6 (materiaalit nro 3-11).

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen sulatteen valmistamiseksi, joka sisältää äärellisen määrän elektrolyyttejä, t u n n e t t u siitä, että

- A. käytetään tärkkelysmateriaalia, joka sisältää vapaita elektrolyyttejä ja/tai sitoutuneita fosfaattisuoloja,
- B. poistetaan osittain tai kokonaan vapaat elektrolyytit ja/tai metalliset kationit tärkkelyksen fosfaattiryhmistä,
- C. mahdollisesti fosfaattiryhmien vapaista H^+ -ioneista osa tai kaikki korvataan metallisilla yksiarvoisilla ja/tai moniarvoisilla kationeilla,
- D. saadun tärkkelysmateriaalin vesipitoisuudeksi vakioidaan 10-25 % laskettuna tärkkelyksen ja veden painosta, ja
- E. kuumennetaan mainittua tärkkelys/vesikoostumusta korotetussa paineessa lämpötilaan, joka on riittävä oleellisesti muuttamaan tärkkelyksen rakennetta, samalla säilyttäen mainittu vesipitoisuus, kunnes muodostuu rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen sulate.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainoastaan vapaat elektrolyytit pestään pois.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vapaat elektrolyytit ja sitoutuneiden fosfaattiryhmien metalliset kationit pestään pois.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa B. tärkkelyksen fosfaattiryhmistä

poistetaan kationeja sellainen määrä, että jäljelle jäävien M^{2+} -ionien ekvivalenttien lukumäärä sataa (100) anhydro-glukoosiyksikköä kohti on pienempi kuin 0,3, edullisesti alle 0,2 ja erityisesti alle 0,1, ja mieluummin arvo on lähellä nollaa.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa C. tärkkelykseen sitoutuneiden substituoimattomien fosforihapporyhmien vapaisista H^+ -ioneista osa tai kaikki korvataan osittain tai kokonaan ainakin yhdellä metallisella yksiarvoisella tai kaksiarvoisella ionilla, joka mieluummin on Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} tai Mg^{2+} .

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelys on perunatärkkelys tai maissitärkkelys, ja mieluummin se on perunatärkkelys.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu tärkkelys sisältää tai siihen on sekoitettu täyteaineita, voiteluaineita, pehmittimiä ja/tai väriaineita, jolloin nämä lisäaineet on lisätty ennen tärkkelyksen kuumentamista sulatteen muodostamiseksi (vaihe E.) tai tämän vaiheen jälkeen.

8. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteä rakenteeltaan muunnettu tärkkelys/vesimateriaali kuumennetaan lämpötilaan, joka on noin 80-200 °C, mieluummin noin 90-190 °C.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että

F. patenttivaatimuksen 1 kohdan E. mukaisesti saatu sulate mahdollisesti sen jälkeen, kun sulatteesta on muodostettu muotoiltu tuote, jäähdytetään lämpötilaan, joka on maini-

tun koostumuksen lasittumislämpötilan alapuolella, kiinteän muotoillun tuotteen muodostamiseksi.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-9 mukaisesti saadun sulatetun tai kiinteän rakenteeltaan muunnetun tärkkelyksen käyttö menetelmässä, joka on painevalumenetelmä, mieluiten ruiskuvalu, puhallusvalu, ekstruusio, koekstruusio tai puristusmuovaus.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen kiinteä tuote, joka on pullo, levy, kalvo, pakkausmateriaali, putki, sauva, laminaatti, säkki, pussi, granulaatti tai farmaseuttinen kapseli.

12. Tärkkelys, joka sisältää äärellisen määrän elektrolyyttejä, t u n n e t t u siitä, että se saadaan menetelmällä, jossa

- A. käytetään tärkkelysmateriaalia, joka sisältää vapaita elektrolyyttejä ja/tai sitoutuneita fosfaattisuoloja,
- B. vapaat elektrolyytit ja/tai metalliset kationit tärkkelyksen fosfaattiryhmistä poistetaan osittain tai kokonaan,
- C. mahdollisesti vapaiden fosfaattiryhmien vapaista H^+ -ioneista osa tai kaikki korvataan metallisilla yksiarvoisilla ja/tai moniarvoisilla kationeilla, ja
- D. saadun tärkkelysmateriaalin vesipitoisuus vakioidaan 10-25 %:iin laskettuna tärkkelyksen ja veden painosta.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en smälta av destrukturerad stärkelse vilken innehåller en finit mängd av elektrolyter, k ä n n e t e c k n a t därav, att

A. man använder ett stärkelsematerial, som innehåller fria elektrolyter och/eller bundna fosfatsalter,

B. man avlägsnar helt eller delvis de fria elektrolyterna och/eller de metalliska katjonerna från stärkelsens fosfatgrupper,

C. man ersätter eventuellt delvis eller helt de fria H^+ - jonerna av fosfatgrupperna med metalliska monovalenta och/eller polyvalenta katjoner,

D. man konditionerar det erhållna stärkelsematerialet till en vattenhalt av 10-25 vikt-% beräknat på stärkelsen och vattnet, och

E. man upphettar nämnda stärkelse/vattenkomposition vid förhöjt tryck till en temperatur som är tillräcklig för att väsentligen destrukturerad stärkelsen samtidigt som man upprätthåller nämnda vattenhalt tills en smälta av destrukturerad stärkelse bildats.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att endast de fria elektrolyterna tvättas bort.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att de fria elektrolyterna och de metalliska katjonerna av de bundna fosfatgrupperna tvättas bort.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav att i steget B. avlägsnas katjonerna från

fosfatgrupperna i stärkelsen i en sådan mängd att det kvarvarande antalet ekvivalenter av M^{2+} -joner per hundra (100) anhydroglukosenheter är mindre än 0,3, och företrädesvis under 0,2 och speciellt mindre än 0,1, och allra helst nära värdet noll.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e - t e c k n a t därav, att i steget C. ersätts en del eller alla av de fria H^+ -jonerna av de osubstituerade fosforsyra-grupperna bundna till stärkelsen med minst en monovalent eller divalent jon, företrädesvis Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} eller Mg^{2+} .

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e - t e c k n a t därav, att stärkelsen är potatisstärkelse eller majsstärkelse, och företrädesvis potatisstärkelse.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e - t e c k n a t därav, att nämnda stärkelse innehåller eller är blandad med fyllmedel, smörjmedel, mjukningsmedel och/eller färgmedel, varvid dessa tillsatsmedel är tillsatta innan upphettning av stärkelsen för att bilda en smälta (steg E.) eller efter detta steg.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, k ä n n e - t e c k n a t därav, att det fasta destrukturerade stärkelse/vattenmaterialet upphettas till en temperatur som är cirka 80-200 °C, företrädesvis cirka 90-190 °C.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, k ä n n e - t e c k n a t därav, att

F. den enligt patentkravet 1, steg E erhållna smältan, eventuellt efter att smältan formats till en formad produkt, avkyls till en temperatur som är under glasomvandlingstemperaturen av kompositionen, för att erhålla en fast formad produkt.

10. Användning av en smält eller fast destrukturerad stärkelse erhållen enligt något av patentkraven 1-9 i ett förfarande, som är ett tryckgjutförfarande, företrädesvis sprutgjutning, blåsgjutning, extrusion, koextrusion eller kompressionsgjutning.

11. Fast produkt enligt patentkravet 10, vilken är en flaska, skiva, film, förpackningsmaterial, tub, stav, laminat, säck, påse, granulat eller farmaceutisk kapsel.

12. Stärkelse som innehåller en finit mängd av elektrolyter, k ä n n e t e c k n a d därav, att den erhålls med ett förfarande i vilket

A. man använder ett stärkelsematerial, som innehåller fria elektrolyter och/eller bundna fosfatsalter,

B. man avlägsnar helt eller delvis de fria elektrolyterna och/eller de metalliska katjonerna från stärkelsens fosfatgrupper,

C. man ersätter eventuellt delvis eller helt de fria H^+ - jonerna av fosfatgrupperna med metalliska monovalenta och/eller polyvalenta katjoner, och

D. man konditionerar det erhållna stärkelsematerialet till en vattenhalt av 10-25 vikt-% beräknat på stärkelsen och vattnet.