

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4365073号
(P4365073)

(45) 発行日 平成21年11月18日(2009.11.18)

(24) 登録日 平成21年8月28日(2009.8.28)

(51) Int.Cl.

C08B 30/12 (2006.01)

F 1

C08B 30/12

請求項の数 6 外国語出願 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-226128 (P2002-226128)
 (22) 出願日 平成14年8月2日 (2002.8.2)
 (65) 公開番号 特開2003-128701 (P2003-128701A)
 (43) 公開日 平成15年5月8日 (2003.5.8)
 審査請求日 平成17年8月1日 (2005.8.1)
 (31) 優先権主張番号 09/922186
 (32) 優先日 平成13年8月3日 (2001.8.3)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 308036790
 ブルノプ トゥヴェーデ ベスローテン
 フェンノートシャップ
 オランダ国, 6824 ベーエム アーネ
 ム, フエルペルウェヒ 76
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱転化デンプン及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

18%未満の水分のベースデンプンを転化デンプンに転化する方法であって、
 a) 前記ベースデンプンと酸を混合する工程、
 b) 1%未満の含水量まで前記混合物を乾燥する工程、および
 c) 前記乾燥した混合物を、5~50秒の漏斗流動粘度を有する転化デンプンを製造するのに十分な温度および時間で加熱する工程
 を含み、そこでは、前記ベースデンプンが対流及び伝導性エネルギー源を有する反応器に入れられて、前記デンプンが反応器中で懸濁される速度で流動ガスが導入されて、無水酸及び担体ガスが前記反応器の流動ガス中に直接注入されて前記デンプン及び酸の混合物に作用させて、前記反応器の温度が3分~1時間の間50~135の範囲の温度に上昇される、方法。

【請求項 2】

流動床条件により行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記乾燥した混合物が1時間未満の間加熱される、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

バッチ方式により行われる、請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

連続方式により行われる、請求項1~3のいずれか一項に記載の方法。

10

20

【請求項 6】

水性スラリー中のデンプンを転化することを含む慣用の水性酸転化方法により製造された対応する乾燥転化デンプンの残留可溶物含量よりも多い残留可溶物含量を有する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法により製造された、乾燥転化デンプン。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明はデンプンを転化する方法に関する。より詳細には、本発明は、酸転化方法に関し、それにより低粘度と高レベルの低分子量化合物を有する生成物が得られる。

【0002】

10

【従来の技術】

デンプンは高分子量重合成分であるために、通常良好な増粘特性を有する。典型的に高デンプン（すなわち、固体）含量を利用する用途、例えば、接着剤、キャンディ及び食物コーティング剤のためには、転化されたデンプンを用いるのが一般的なプラクティスである。この転化方法は分子量が低下したポリマーを含有し、低下した粘度を示すデンプン生成物をもたらす。

【0003】

デンプン産業で用いられる最も一般的な転化（conversion）方法は、酸加水分解、酸化、熱転化及び酵素転化を包含する。酵素転化を除いて、回収が容易なため化工方法において粒状デンプンが用いられる。この回収過程は一般に最終デンプン生成物の水懸濁液、pHの中和、次いで、デンプン生成物のろ出及び生成物の水での洗浄を包含する。上記過程は一般に、転化の間に作り出された低分子量の副生物を含めて、塩及び荷電粒子を取り除く。

20

【0004】

上述の回収方法を利用する、デンプンを転化するための水性の方法の使用は周知であって、出版物、たとえば、Roy L. Whistler 他編「Starch: Chemistry and Technology」2版、10章のM.W. Rutenberg 他の『デンプン誘導体：生産及び使用』（Academic Press, Inc., 1984年）に記載されている。

【0005】

30

【発明が解決しようとする課題】

従来技術では認められなかった低粘度と低分子量の化合物のレベルが高いデンプンを提供する、代替の転化方法についての必要性が継続して存在する。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明はデンプンを転化する方法に関する。より特定的には、本発明は酸転化方法に関し、それにより、低粘度で低分子量の化合物のレベルが高い生成物が得られる。

【0007】

40

本発明の方法はベースデンプンと酸とを混合し、前記混合物を実質的に無水の状態まで乾燥させ、前記乾燥した混合物を約5～約50秒の漏斗流動粘度を有する転化デンプンを製造するのに十分な時間加熱することを含む。

【0008】

前述の方法により製造された乾燥転化デンプンは慣用の水性酸転化方法により製造された対応する乾燥転化デンプンよりも低分子量の化合物のレベルが高い。本発明の転化デンプンは独特な特性を示し、したがって、接着剤、封入基材、菓子類及び紙表面サイズ製品を含む、多数の製品に有用である。

【0009】

本発明は酸を用いてデンプンを転化し、低粘度で低分子量の化合物のレベルが高い生成物を与える方法に関する。

【0010】

50

すべてのデンプン及びフラワー（以下「デンプン」という）は本明細書におけるベースデンプンとして用いるのに適切であり、それらはあらゆる天然源に由来し得る。本明細書では、天然のデンプンは、自然界で見い出されるものである。交雑育種、転座、逆位、形質転換または、それらの変形を含む遺伝子もしくは染色体工学のあらゆる方法を包含する標準的な育種技術により得られた植物に由来するデンプンも適切である。さらに、既知の標準的な突然変異育種により生産し得る上記属の合成物の人工突然変異及び変種から成長した植物に由来するデンプンも本明細書のベースデンプンとして用いるのに適当である。

【0011】

ベースデンプンのための典型的な源は、穀類、塊茎類、根菜類、豆類及び果実類である。天然源は、トウモロコシ、エンドウ豆、ジャガイモ、サツマイモ、バナナ、大麦、小麦、米、サゴ、アマランサス、タピオカ、クズウコン、カンナ、モロコシ及びそれらのワキシーまたは高アミロース品種である。本明細書では、用語「ワキシー（waxy）」は、少なくとも約95質量%のアミロペクチンを含有するデンプンまたはフラワーを含むことを意図し、用語「高アミロース」は、少なくとも約40質量%のアミロースを含有するデンプンまたはフラワーを含むことを意図している。

10

【0012】

化学的に修飾したデンプンもベースデンプンとして用い得る。このような化学的修飾は、限定するものではないが、架橋デンプン、アセチル化及び有機エステル化デンプン、ヒドロキシエチル化及びヒドロキシプロピル化デンプン、ホスホリル化及び無機エステル化デンプン、カチオン、アニオン、非イオン及び両性デンプン並びにデンプンのスクシネート及び置換スクシネート誘導体を包含する。デンプンを修飾する手順は周知であり、例えば、Wurzburg. 編「Modified Starches: Properties and Uses」(CRC Press. Inc., フロリダ州、1986年)に記載されている。

20

【0013】

限定するものではないが、熱抑制またはアルファデンプンを包含する、物理的に修飾したデンプンもベースデンプンとして用い得る。熱抑制されたデンプンを製造する手順は、例えば、米国特許第6,221,420号明細書及びそこに開示された参考文献に記載されており、参照によりその開示を本明細書に組み入れる。

【0014】

30

アルファ粒状デンプンを製造するための代表的な方法は、米国特許第4,280,851号、米国特許第4,465,702号、米国特許第5,037,929号及び米国特許第5,149,799号明細書に開示されており、この開示を参照により本明細書に組み入れる。

【0015】

慣用の方法により酸転化されたデンプンは、水中に粒状デンプンを分散させ、その混合物に酸を加えることにより製造されてきたが、今や、ベースデンプンを酸と混合し、前記混合物を実質的に無水の状態まで乾燥させ、前記乾燥された混合物を約5～約50秒の漏斗流動粘度を有する転化デンプンを製造するのに十分な時間加熱すると、独特の特性を有するデンプンが製造されることを見出した。

40

【0016】

実質的に無水の状態とは、デンプン混合物が約1%未満の含水量まで乾燥されていることを意味する。

【0017】

一般に、約18%未満の水分のベースデンプンを対流及び伝導性エネルギー源を有する反応器に入れる。そのような反応器は限定するものではないが、流動床、薄層熱反応器または、真空及び加熱ジャケットを装備した圧力ミキサーを包含する。次いで、流動ガス（例えば、空気）を、それによりデンプンが反応床中で懸濁される速度で導入する。無水酸（例えば、塩酸）及び担体ガス（例えば、窒素）を流動化反応器の流動ガス中に直接注入して、デンプン及び酸の混合物に作用させる。

50

【0018】

流動床の温度は、約50～約135の範囲の温度まで上昇させる。温度の上昇は、限定するものではないが、油加熱ジャケットまたは、加熱空気源により、またはそれらの組み合せを包含する従来周知の手段により達成できる。酸性化の程度及び初期の水分含量に依存して、反応は典型的には約3分～約1時間以内で完結する。連続的な方法の場合、方法は典型的には約3分～約30分かかる。バッチ方法は典型的には約30分～約1時間で完結する。反応は実質的には約1時間未満で完結するが、より長時間、例えば約6～約8時間以上の加熱は最終転化生成物の実質的な劣化なしに用い得る。反応完了後、反応器を冷却させ、デンプンを排出させ、さらに精製する必要なしに用いられる。

【0019】

10

それに対して、慣用の水性酸転化方法は典型的には約12～約20時間、及びデンプンに作用させるのに相対的により多くの酸、並びに追加の精製及び中和、ろ過及び乾燥の形の加工を必要とする。精製過程は低分子量成分を洗い出すから、精製を必要としない本発明の転化デンプンは、慣用の水性手順により製造された対応する転化デンプンよりも高含有レベルの低分子量成分を示す。

【0020】

水分含量、酸性度及び反応条件を調整することにより、本発明の効率的方法は、異なるレベルの低分子量成分を含有する転化デンプンを製造するようにすることができる。さらに、本発明の無水の方法は、水の存在下に反応したなら（すなわち、伝統的な水性バッチ方法）、回収の余地がない組成物を有する高度に製御され、かつ、再生産し得る方法で高度に転化されたデンプンの生産を可能とする。例えば、高度の転化を有する生成物（水からは容易に回収できない）は、本発明の方法により、デンプンを製造することにより達成できる。

20

【0021】

この方法により製造されたデンプンは特定の生成物において独特の性能を示す。接着剤及び封入基材は、例えば、しばしば、最適の性能の組成とするのに加えるべき、低分子量のオリゴサッカリドまたは糖類の添加を必要とする。本発明のデンプン組成物は、有利にも、低分子量成分の添加の必要なしに、所望の生成物を提供する。さらに、本発明のデンプンは、例えば菓子類及び紙表面サイズ用途を包含する、特有のゲル及びテキスチャーを必要とする製品に有用である。

30

【0022】

次の方法及び実施例は、本発明をさらに説明するために示すものであって、どのような観点であっても限定と解すべきではない。特に記載のない場合、すべての部及び%は質量により、そして、すべての温度はセ氏（℃）温度を示す。

【0023】

実施例

実施例においては、次の試験手順を用いた。

【0024】

流動粘度の測定

流動粘度（本明細書では、漏斗流れ粘度ともいう）は次のようにして測定し得る。まず、デンプンを集め、オープン中で12%未満の水分量まで乾燥させねばならない。水分含量の決定後、ステンレススチールのビーカーと温度計の質量を量る。19%のデンプンを蒸留水に加え、デンプンと水の合計量を300gとする。混合物を、最初の5分間は攪拌しながら、15分間沸とう水温浴中で加熱調理する。残りの10分間はステンレススチール製ビーカーにカバーをする。加熱調理の完了後、ビーカーを沸とう水温浴から取りはずし、約27（80°F）まで冷却する。ビーカーを蒸留水で、加熱調理前の当初の質量まで戻し、約22（72°F）まで冷却を続ける。ビーカーの内容物を100mlのシリンドラーに移す。

40

【0025】

流動粘度（本明細書では、漏斗粘度ともいう）は、固定されたオリフィス粘度漏斗を用い

50

て測定され、100mlの加熱調理物がそのオリフィスを通過する時間の測定である。流動粘度を測定するのに用いられる漏斗は標準の58度の厚壁の耐熱性ガラス漏斗であって、その最上部の直径は約9～約10cmであり、内径が約0.381cmの脚を有している。漏斗のガラス製の脚は先端から約2.86cmの長さで切断され、注意深く火仕上げされ外径約0.9525cmで長さ約5.08cmの長いステンレススティールのチップを再装備される。スティール製チップの内径はガラス製の脚に固定される上端で約0.5952cmで、端部から約2.54cmに生じる幅に制限があり、流出端で約0.4445cmである。スティール製チップはテフロン（商標）管によりガラス製の漏斗に取り付けられている。漏斗は6秒間で100mlの水が通るように下記の手順を用いて調整されている。

10

【0026】

漏斗のオリフィスに指をあて、内容物をシリンダーから漏斗に注ぐ。捕捉された空気を取り除くために、少量をシリンダー中に流動させて戻す。残余を漏斗に注ぎ戻し、シリンダーを漏斗上に転倒させ、内容物をシリンダーから漏斗に滴下させる。漏斗のオリフィスから指をはずし、100mlのサンプルが漏斗の先端を通って流出する時間の長さを記録する。この時間がデンプンの流動粘度である。

【0027】

水流動度の測定

本明細書で用いる場合、水流動度（WF）は0～90の目盛りで測定された粘度の実験的な試験であって、流動度は粘度に逆比例する。デンプンの水流動度は典型的には、粘度24.73cpsの標準油（この油は100回転に23.12±0.05秒要する）を用い30で標準化した、トーマス回転剪断型粘度計（Thomas Rotational Shear-type Viscometer、ペンシルベニア州、フィラデルフィアのArthur A. Thomas CO.から入手できる）を用いて測定する。水流動度の正確で再現性の測定は、転化が増大し、粘度が低下し及びWF値の上昇するようなデンプンの転化の程度に依存して異なる固形分レベルでの100回転について経過する時間を測定することにより得られる。

20

【0028】

転化デンプン中の残留固形分の測定

デンプン（5g）を95gの水に加え、20分間攪拌する。スラリーを縦溝をつけたろ紙でろ過する。ろ液を調整したデンプン屈折計（水で0に調整された）のレンズの上に回収し、そこで可溶性物の%を測定する。

30

【0029】

デンプンの色の測定

水晶の窓のついたNIR圧縮セル（イリノイ州、バッファローグローブのBranch-Luebbe, Inc.から入手できる）を装備したハンターColorQUEST分光比色計球体型（バージニア州、レントンのHunter Association laboratory, Inc.から入手できる）を製造者の指示に従って、次のパラメーター、目盛り=L、観察者の角度=10、光源=D65、反射率設定=R SIN、目視領域サイズ=LAV及び紫外線フィルター=なし、を用いて色を測定するのに用いる。

40

【0030】

実施例1

熱転化デンプンの製造

5%のプロピレンオキシドで置換したコーンスター（4000g、ナショナルスター・アンド・ケミカル・カンパニーから得た）を実験室型流動床乾燥機（高さ約38cm（15インチ）、直径約15cm（6インチ）、ニュージャージー州、ニューブルンスヴィックのProcedyne Corporation）に加えた。デンプンを流動床中で懸濁させるためにデンプンを空気で流動化した。

【0031】

無水HClガス（3.1g）を分配板を通して流動床に計量して入れた。これによりpH

50

2.9のデンプンが生産された。添加したHClの量は反応器へガスを分配する前後のガスシリンダーの質量損失を測定することにより決定した。デンプンと接触した実際の量の酸を保証するために、酸の添加の前後にすべての管路をバージするのに窒素ガスを用いた。

【0032】

次いで、流動床に流入する空気の温度及び流動床のジャケットの温度を104の温度まで上げた。1時間後、デンプンを流動床から排出させた。得られた生成物は15.2秒の漏斗粘度と最初の出発物質と同様な白色を有していた。

【0033】

実施例2

10

水性転化及び熱転化の相対的効率と生成物の比較

この実施例は熱転化方法の効率並びに生成物の性質を慣用の水性転化方法及び生成物と比較して説明する。デンプンの水性スラリーを用いる慣用の技術に従って、酸転化デンプンを製造した。簡単に言うと、天然のタピオカデンプンの攪拌した40%固形分スラリーを水浴中で52の温度に調整した。濃塩酸を直接スラリーに添加し、反応混合物を14時間攪拌した。反応混合物のpHを炭酸ナトリウムを用いて4.5に調整し、次いで、希水酸化ナトリウムで最終pHの5.5に調整した。得られた転化デンプンを水で洗浄し、溶液をろ出し、空気乾燥させた。異なった量の酸を用いてこの「水性」方法によりタピオカデンプンに関して3種の異なった実験を行い、異なった水流動度を有する3種の転化デンプンを得た（サンプルA、B及びC）。

20

【0034】

比較のために天然のタピオカデンプンの3つのサンプルを実施例1の方法にしたがって、異なった水流動度まで転化した（サンプルD、E及びF）。これは、異なった量の酸を必要としなかった。

【0035】

それらの水流動度（「WF」）、残留固形分の量及びサンプルA～Fの色値を上記の方法に従って、測定した。得られたデータを表1に記録する。

【0036】

【表1】

表1

サンプル	転化方法	使用した酸の% (乾燥デンプン の質量による)	WF	残留可溶物 (%)	色 (ハンター 「L」値)
A	水性	0.7	67	0.52	92.9
B	水性	1.15	77	0.79	92.4
C	水性	2.00	80	1.57	92.5
D	乾燥	0.38	78	4.10	93.0
E	乾燥	0.38	83	30.1	93.7
F	乾燥	0.38	90	79.8	
D	乾燥 (洗浄)			0.5	
E	乾燥 (洗浄)			4.9	
F	乾燥 (洗浄)			16.9	

10

20

30

【0037】

表に提示したデータから分かるように、本発明の熱転化デンプン（「乾」方法にしたがって作られた）は、相対的水流動度により示されたように、水性転化方法（「水性」）よりも高い転化度を達成し、酸の量が少ないにもかかわらず、乾転化方法はより効率的な方法であることを示す。

【0038】

最終生成物の匹敵する色値により示されるように、方法における差異は転化デンプンの色に否定的な強い影響を与えたかった。さらに、熱転化生成物は洗浄せずに用いることができ、したがって、有利なことに、はるかに高いレベルの低分子量固形分を残留させることができる。代わりに、可溶物の量の程度を操作するために熱転化デンプンを洗浄することができる。

40

【0039】

当業者に明らかなように、発明の精神及び範囲から離れることなしに、本発明に多くの修飾や変更をなし得る。本明細書に記載した特定の態様は例示のためだけに提供され、本発明は添付の請求の範囲及び上記請求の範囲と均等な全範囲によってのみ限定されるべきである。

フロントページの続き

(74)代理人 100098486

弁理士 加藤 憲一

(72)発明者 ポール エー.アルティエリ

アメリカ合衆国, ニュージャージー 08502, ベル ミード, ウィギンズ レーン 9

(72)発明者 フェイス エル.リケツ

アメリカ合衆国, ニュージャージー 07060, ノース ブレインフィールド, ノース ジャクソン アベニュー 210

(72)発明者 ダニエル ビー.ソラレク

アメリカ合衆国, ニュージャージー 08844, ヒルズバーロー, バークシャー コート 79

審査官 福井 悟

(56)参考文献 特開2000-026502(JP, A)

特表平06-500599(JP, A)

米国特許第02845368(US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08B 1/00-37/18