



DEUTSCHES PATENT- UND MARKENAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD C 08 B / 291 232 8	12. 06. 86	23. 09. 87	26. 11. 98

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder:	Heidrich, Matthias, Dr.-Ing., 01277 Dresden, DE; Ullmann, Lutz, Dipl.-Chem., 01796 Pirna, DE
(73) Patentinhaber:	CHP Carbohydrate Pirna GmbH & Co. KG, Lohmener Str. 12, 01796 Pirna, DE
(74) Vertreter:	Dr. Kailuweit & Uhlemann, Pat.-Anwälte, 01187 Dresden

(54) Verfahren zur Herstellung von Stärkederivaten

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 2 713 673 C 2

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Stärkederivaten, bei dem durch Veretherung von Stärke in einem alkoholischen Quellungsinhibitor mit Alkalilauge und Halogenfettsäuren bzw. deren Alkalisalzen und anschließender Neutralisation mit Säure nach der Filtration ein alkoholflechtes Stärkeprodukt entsteht, das anschließend getrocknet und thermisch nachbehandelt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß man das Stärkeprodukt intermolekular durch Esterbrücken definiert auf die, die Viskosität der wäßrigen Lösung des Produktes bestimmende Molekülgröße, thermisch bei 80–130 °C vernetzt und nach einer Vernetzungsdauer von 10–300 min die thermische Vernetzungsreaktion nach Erreichen der gewünschten Produktqualität in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur durch Kühlung unter 80 °C abbricht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Vernetzung durch schnelle Kühlung mit Kühlzeiten unter 30 min abbricht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das alkoholflechte Stärkeprodukt ein rotierendes Aggregat durchläuft, das wechselweise beheizbar und kühlbar ausgebildet ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Stärkederivaten für pharmazeutische und kosmetische Zwecke sowie zum Spezialeinsatz in der Nahrungsmittelindustrie, bei dem durch Veretherung von Stärke in einem alkoholischen Quellungsinhibitor mit Alkalilauge und Halogenfettsäuren bzw. deren Alkalisalzen und anschließender Neutralisation mit Säure sowie gegebenenfalls weiterer der Veredlung dienender Verfahrensschritte, z. B. Wäsche und Zugabe verschiedener chemischer Vernetzungsmittel, nach der Filtration ein alkoholflechtes Stärkeprodukt entsteht, das anschließend getrocknet und thermisch nachbehandelt wird.

Die technischen Verfahren zur Herstellung von Stärkederivaten unterteilen sich in Verfahren, bei denen im wäßrigen Medium, und Verfahren, bei denen mit Quellungsinhibitoren (niedrige aliphatische wasserlösliche Alkohole) gearbeitet wird. Von den letztgenannten Verfahren ist bekannt, daß zunächst die Stärke mit Halogenfettsäuren bzw. deren Alkalisalzen, vorzugsweise Monochloressigsäure, in Gegenwart von Alkalilauge und aliphatischen wasserlöslichen Alkoholen behandelt und danach neutralisiert wird. Das Produkt wird anschließend mit wasserhaltigen aliphatischen Alkoholen gewaschen und abschließend filtriert und getrocknet. Diese nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Produkte sind heiß- und kaltwasserlöslich, verfügen jedoch in der wäßrigen Lösung über eine nur geringe Viskosität.

Zur Modifizierung der Eigenschaften der Stärkederivate wurden ausgehend vom oben genannten Standardverfahren vielfältige Verfahrensvarianten vorgeschlagen, die hauptsächlich das Löseverhalten und die erreichbaren Viskositäten der wäßrigen Lösungen betreffen.

Bekannt ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Carboxymethylderivat der Stärke oder Amylose, das in bekannter Weise aus Stärke oder Amylose in Gegenwart von Methanol, Aceton, Äthanol oder Isopropylalkohol erhalten worden ist, anschließend an dessen Herstellung in einem der genannten Lösungsmittel den pH-Wert des Gemisches mit einer Mineralsäure auf 2 bis 0 eingestellt und das Gemisch kurze Zeit stehen läßt, worauf man mit Natronlauge einen pH-Wert von 6 bis 8 einstellt und das Carboxymethylderivat isoliert (DE AS 1 239 284). Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß eine zusätzliche Säurebehandlung und anschließend nochmalige Neutralisation erforderlich ist, wodurch der Herstellungsprozeß sehr aufwendig ist.

Weiterhin ist eine Vielzahl von Verfahren allgemein bekannt, bei denen vielfältige chemische Vernetzungsmittel zur Verbesserung der Produkteigenschaften verwendet werden. Diese Verfahren gelangen in der Industrie nur wenig zum Einsatz, da die Kosten für die chemischen Vernetzungsmittel sehr hoch sind und der technologische Herstellungsprozeß zu aufwendig ist.

Aus DE 2 713 673 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von Stärkeester, insbesondere für den Lebensmittelbereich bekannt, bei dem Stärke oder modifizierte Stärke mit einer teilweise neutralisierten Säure vermischt und diese Mischung unter trockenen Bedingungen erhitzt wird. Mit diesem Verfahren soll der pH-Wert der Stärkesäuremischung durch die teilweise Umsetzung der freien Säure in ihr Salz angehoben und ein Stärkeabbau bei der Umsetzung vermieden werden. Nachteilig ist, daß sich mit diesem Verfahren gezielte Stoffparameter nur schwierig einstellen oder variieren lassen.

Es ist schließlich noch ein Verfahren zur Herstellung von Stärkeverbindungen hoher Quellfähigkeit durch Veretherung von Stärke mit Halogenfettsäuren und Alkalilaugen bekannt. Bei diesem Verfahren werden nach der Veretherung die nicht quellfähigen Amyloseanteile durch etwa 70–80 Gew.-%igen Alkohol ausgewaschen. Die so erhaltenen Amylopektinverbindungen werden einer Wärmebehandlung bei 90 °C bis 120 °C unterzogen (DD-PS 4390). Die Ursache der Wirkungssteigerung auf die Quellfähigkeit kann bei diesem Verfahren nicht nachgewiesen werden. Die Begründung dafür wurde in einem noch ungeklärten Phänomen gesehen, das auf einen intramolekularen Koagulationsvorgang zurückgeführt wurde. Das Verfahren ist zur technischen Herstellung von Produkten, die als hochquellfähig bezeichnet werden können, geeignet. Nachteilig wirkt sich bei diesem Verfahren jedoch aus, daß es auf Grund unterschiedlicher Nachreaktionen im Produkt zu Viskositätsänderungen kommt, die die gezielte Herstellung von Produkten mit dem gewünschten Viskositätsverhalten unmöglich machen oder zumindest sehr erschweren. Außerdem sind sehr große Viskositätsschwankungen innerhalb einer Charge unvermeidlich. Die theoretisch mögliche Maximalviskosität ist durch diese Viskositätsschwankungen nicht erreichbar.

Die Erfindung bezweckt, die Herstellung des Stärkeproduktes qualitätsmäßig zu stabilisieren, um dadurch Rohstoffeinsparungen zu erzielen.

Die Aufgabe der Erfindung besteht daher darin, ein thermisches Nachbehandlungsverfahren für das alkoholfleuchte Stärkeprodukt zu finden, bei dem ein Stärkederivat mit unterschiedlichen Viskositätseigenschaften entsprechend des gewünschten Verwendungszweckes entsteht und bei dem unkontrollierte Nachreaktionen ausgeschlossen und die Viskositätsschwankungsbreite innerhalb einer Charge minimiert wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß man das durch Veretherung von Stärke in einem alkoholischen Quellungsinhibitor mit Alkalilauge und Halogenfettsäure umgesetzte und neutralisierte alkoholfleuchte Stärkeprodukt intermolekular durch Esterbrücken definiert auf die, die Viskosität der wäßrigen Lösung des Produktes bestimmte Molekülgröße, thermisch bei 80 bis 130 °C vernetzt und nach einer Vernetzungsdauer von 10 bis 300 min die thermische Vernetzungsreaktion nach Erreichen der gewünschten Produktqualität in Abhängigkeit von der Vernetzungstemperatur durch Kühlung bis unter 80 °C abbricht.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorteilhaft eine thermische Vernetzungsreaktion über die Ausbildung von Esterbrücken erreicht, wobei innerhalb des Temperaturbereiches von 80 bis 130 °C die gewünschten Qualitätseigenschaften entstehen.

Bei dieser thermischen Nachbehandlung überlagern sich 2 Effekte. Zum einen führt die Esterbildung bzw. Vernetzung zur Erhöhung des Molekulargewichtes und damit zur Steigerung der Viskosität der wäßrigen Lösung. Andererseits überwiegt nach Erreichen bestimmten Molekulargewichtes bzw. Vernetzungsgrades der Einfluß des Rückganges der Wasserlöslichkeit des Produktes, so daß die Viskosität der wäßrigen Lösung nach Erreichen eines Maximums wieder abnimmt.

Nach dem Absenken der Produkttemperatur unterhalb 80 °C finden keine temperaturbedingten Nachreaktionen im Produkt statt, so daß das Stärkederivat ohne Viskositätsveränderungen im nächsten Verfahrensschritt zwischengelagert bzw. konfektioniert werden kann.

In Figur 1 stellen die beiden Kurven die Viskosität der wäßrigen Lösung des thermisch nachbehandelten Stärkeproduktes in Abhängigkeit von der Verweilzeit (als Maß für den Vernetzungsgrad bzw. das Molekulargewicht) für zwei gewählte konstante Temperaturen ($T_1 < T_2$) in dem eingegebenen Bereich von 80 bis 130 °C bei konstanten Bedingungen im Standardverfahren prinzipiell dar, wobei auf der Ordinate mit η die Viskosität und auf der Abszisse mit t_v die Vernetzungsdauer dargestellt wird. Wie Fig. 1 zeigt, führt eine Erhöhung der Nachbehandlungstemperatur zu einer Verkürzung der Vernetzungsdauer (t_v), die zum Erreichen der maximalen Viskosität ($\eta_{\max}$) notwendig ist. Selbstverständlich ist die Lage der in Fig. 1 dargestellten Kurven auch von den Bedingungen in vorgelagerten Prozeßstufen abhängig.

Aus dem Verlauf der beiden Kurven in Fig. 1 ist zu ersehen, daß bei unterschiedlichen Vernetzungstemperaturen ($T_1 + T_2$) und gleichen Prozeßbedingungen eine unterschiedliche Vernetzungsdauer (t_{v1}, t_{v2}) die Folge ist. Dabei sind je nach Vernetzungsdauer die verschiedensten Produktqualitäten herstellbar, wie in den Ausführungsbeispielen noch näher erläutert ist. Es ist jedoch dabei zu beachten, daß die bereits vorher erwähnte Absenkung der Produkttemperatur unter 80 °C eingehalten wird.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung unterbricht man die Vernetzung durch schnelle Kühlung mit Kühlzeiten unter 30 min. Bei Einhalten einer derartigen kurzen Kühlzeit wird die Produktqualität mit höherer Sicherheit erreicht, da auch bei hohen Nachbehandlungstemperaturen nur eine geringe Verschiebung auf der Viskositätskurve eintritt. In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung durchläuft das alkoholfleuchte Stärkeprodukt rotierende Aggregate, die wechselweise beheizbar und kühlbar ausgebildet sind. In derartigen Aggregaten kann das Stärkeprodukt sowohl getrocknet, thermisch nachbehandelt und innerhalb kurzer Zeit abgekühlt werden.

Die Erfindung wird anhand beigefügter Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

In einem Rührbehälter werden in 1 200 kg Reinmethanol 850 kg Kartoffelstärke mit 600 kg 45%iger Natronlauge 2 Stunden alkalisiert und anschließend unter Zusatz von 300 kg Monochloressigsäure in bekannter Weise umgesetzt. Nach einer Reaktions- und Reifezeit von 12–15 Stunden wird die erhaltene Suspension im Waschkessel vorgewaschen, mit Essigsäure neutralisiert, in bekannter Weise der erhaltene Elektrolytanteil mit wäßrigem Methanol ausgewaschen und mit Reinmethanol nachgewaschen. Über Filtrationsaggregate wird der Feststoffanteil vom Waschmedium getrennt und das Feuchtgut in einem Drehschnebeltrockner getrocknet, d.h. der Restmethanolgehalt und physikalisch gebundenes Wasser entfernt. Nach der Trocknung setzt nach Erreichen der Guttemperatur von 80 °C die thermische Nachbehandlung ein. Bei einer Guttemperatur von 90–100 °C wird 1 h thermisch nachbehandelt. Anschließend wird das Produkt unter 80 °C innerhalb von 30 min gleichmäßig gekühlt und danach das Fertigprodukt in Lagerbehälter ausgetragen. Man erhält ein reines, weißes, pulverförmiges Produkt, das als 2%ige wäßrige Lösung niedrigviskos (Quasiviskosität 1000 mPas, gemessen im Rheoviskosimeter nach Höppler), optisch klar ist und sich durch hohe Gleichmäßigkeit auszeichnet. Das so hergestellte Produkt eignet sich vor allem in der Pharmazie und Lebensmittelindustrie als Stabilisator für Emulsionen.

Ausführungsbeispiel 2

Herstellung, Reinigung und Trocknung wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben. Nach der Trocknung setzt nach Erreichen der Guttemperatur von 80 °C die thermische Nachbehandlung ein. Bei einer Guttemperatur von 90–100 °C wird 3 h thermisch nachbehandelt. Anschließend wird das Produkt unter 80 °C innerhalb von 30 min gleichmäßig gekühlt und danach das Fertigprodukt in Lagerbehälter ausgetragen. Man erhält ein reines, weißes, pulverförmiges Erzeugnis, das als 2%ige wäßrige Lösung mittelviskos (Quasiviskosität 5000 mPas, gemessen im Rheoviskosimeter nach Höppler), transparente Pasten ergibt und sich durch hohe Gleichmäßigkeit auszeichnet. Das so hergestellte Produkt eignet sich vor allem in der Pharmazie, Kosmetik und Lebensmittelindustrie als Tablettierhilfsstoff, Verdickungs- bzw. Bindemittel.

Ausführungsbeispiel 3

Herstellung, Reinigung und Trocknung wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Nach der Trocknung setzt nach Erreichen der Gutstemperatur von 80 °C die thermische Nachbehandlung ein. Bei einer Gutstemperatur von 90–100 °C wird 5 h thermisch nachbehandelt. Anschließend wird das Produkt unter 80 °C innerhalb von 30 min gleichmäßig gekühlt und danach das Fertigprodukt in Lagerbehälter ausgetragen. Man erhält ein reines, weißes, pulverförmiges Erzeugnis, das als 2%ige wäßrige Lösung hochviskose (Quasiviskosität 15000 mPas, gemessen im Rheoviskosimeter nach Höppler), transparente bis trübe, nicht mehr fließfähige Pasten ergibt. Das so hergestellte Produkt kann in der Pharmazie als Tablettierhilfsstoff eingesetzt werden und stellt ein hervorragendes Dichtungsmittel dar.

Ausführungsbeispiel 4

Herstellung, Reinigung und Trocknung wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Nach der Trocknung setzt nach Erreichen der Gutstemperatur von 80 °C die thermische Nachbehandlung ein. Bei einer Gutstemperatur von 110–120 °C wird 15 min thermisch nachbehandelt. Anschließend wird das Produkt unter 80 °C innerhalb von 30 min gleichmäßig gekühlt und danach das Fertigprodukt in Lagerbehälter ausgetragen. Die Eigenschaften und der Anwendungsbereich entsprechen denen des Ausführungsbeispiels 1.

Ausführungsbeispiel 5

Herstellung, Reinigung und Trocknung wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Nach der Trocknung setzt nach Erreichen der Gutstemperatur von 80 °C die thermische Nachbehandlung ein. Bei einer Gutstemperatur von 110–120 °C wird 1 h thermisch nachbehandelt. Anschließend wird das Produkt unter 80 °C innerhalb von 30 min gleichmäßig gekühlt und danach das Fertigprodukt in Lagerbehälter ausgetragen. Die Eigenschaften und der Anwendungsbereich entsprechen denen des Ausführungsbeispiels 2.

Ausführungsbeispiel 6

Herstellung, Reinigung und Trocknung wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Nach der Trocknung setzt nach Erreichen der Gutstemperatur von 80 °C die thermische Nachbehandlung ein. Bei einer Gutstemperatur von 110–120 °C wird 2 h thermisch nachbehandelt. Anschließend wird das Produkt unter 80 °C innerhalb von 30 min gleichmäßig gekühlt und danach das Fertigprodukt in Lagerbehälter ausgetragen. Man erhält ein Produkt mit gleichen Eigenschaften wie im Ausführungsbeispiel 3. In 2%iger wäßriger Lösung wird eine hochviskose (Quasiviskosität 12000 mPas, gemessen im Rheoviskosimeter nach Höppler), transparente bis trübe, nicht mehr fließfähige Paste erzeugt. Die Anwendung entspricht der des Ausführungsbeispiels 3.

Ausführungsbeispiel 7

Herstellung, Reinigung und Trocknung wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Nach der Trocknung setzt nach Erreichen der Gutstemperatur von 80 °C die thermische Nachbehandlung ein. Bei einer Gutstemperatur von 110–120 °C wird 2,5 h thermisch nachbehandelt. Anschließend wird das Produkt unter 80 °C innerhalb von 30 min gleichmäßig gekühlt und danach als Fertigprodukt in Lagerbehälter ausgetragen. Man erhält ein reines, weißes, pulverförmiges Erzeugnis, das als 2%ige wäßrige Lösung mittellviskose (Quasiviskosität 5000 mPas, gemessen im Rheoviskosimeter nach Höppler), trübe, wieder fließfähige Pasten ergibt. Das Produkt unterscheidet sich etwas in Molekülgröße und Quellungsverhalten vom Produkt in Ausführungsbeispiel 2 und 5. Das praktische Anwendungsgebiet ist jedoch diesem analog.

Ausführungsbeispiel 8

Herstellung, Reinigung und Trocknung wie im Ausführungsbeispiel 1 beschrieben.

Nach der Trocknung setzt nach Erreichen der Gutstemperatur von 80 °C die thermische Nachbehandlung ein. Bei einer Gutstemperatur von 110–120 °C wird 1 h thermisch nachbehandelt. Danach erfolgt Probenahme zwecks Viskositätsbestimmung. Bei einer Quasiviskosität von 4800 mPas, gemessen im Rheoviskosimeter nach Höppler, wird langsam und gleichmäßig innerhalb von 60 min unter 80 °C gekühlt, danach das Fertigprodukt in Lagerbehälter ausgetragen.

Man erhält ein reines, weißes, pulverförmiges Erzeugnis, das als 2%ige wäßrige Lösung mittellviskose (Quasiviskosität 6000 mPas, gemessen im Rheoviskosimeter nach Höppler), transparente bis trübe noch fließfähige Paste ergibt. Das so hergestellte Produkt ist zum Einsatz in der Pharmazie, Kosmetik und Lebensmittelindustrie als Tablettierhilfsstoff, Verdickungs- bzw. Bindemittel geeignet.

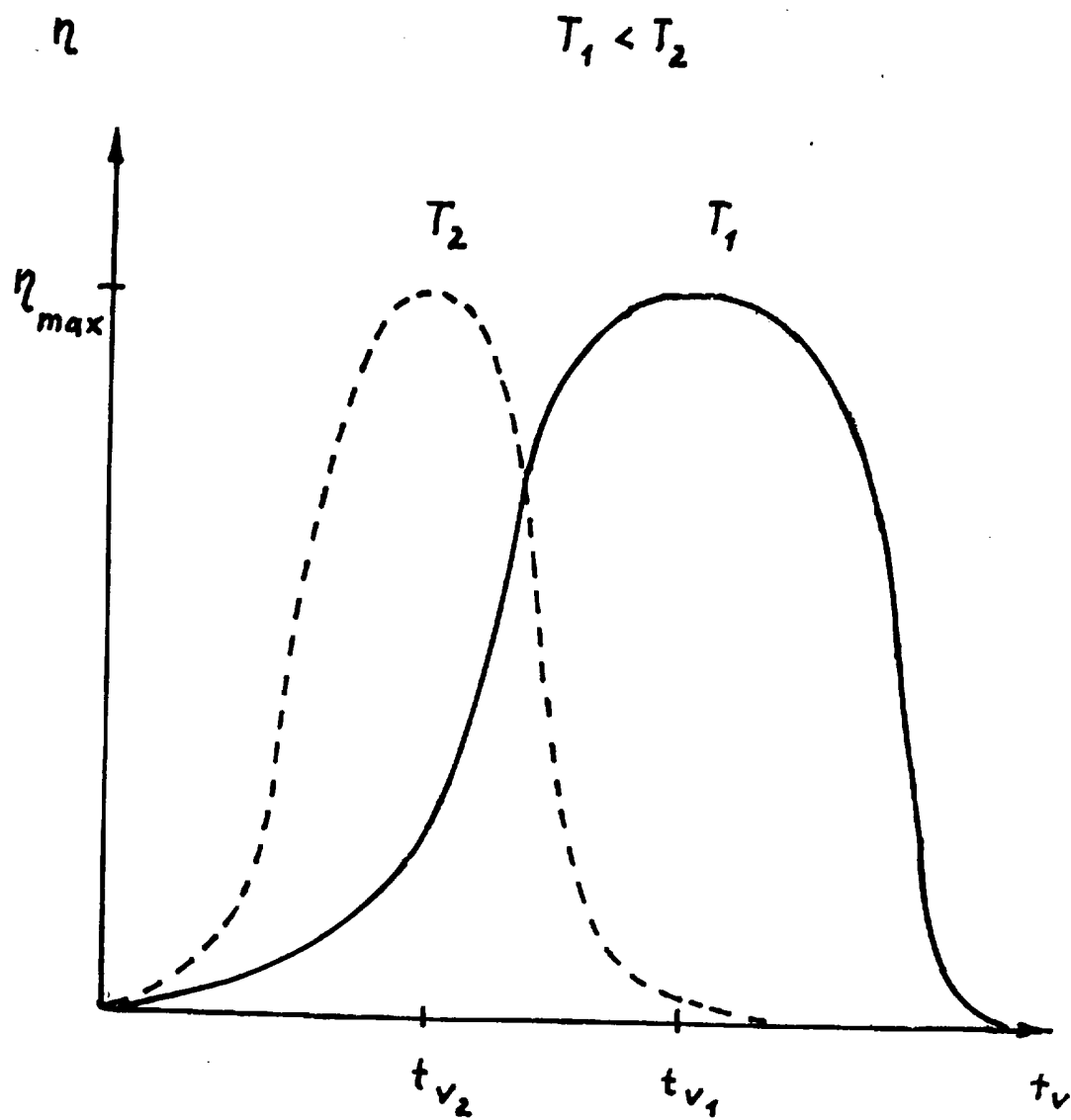


Fig. 1