

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08B 31/18
C08B 35/08



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99810481.7

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 6 日 [11] 授权公告号 CN 1209376C

[22] 申请日 1999.7.28 [21] 申请号 99810481.7
[30] 优先权
[32] 1998. 7.31 [33] EP [31] 98202593.4
[86] 国际申请 PCT/NL1999/000484 1999.7.28
[87] 国际公布 WO2000/006607 英 2000.2.10
[85] 进入国家阶段日期 2001.2.28
[71] 专利权人 马铃薯及衍生产品合作销售生产阿
韦贝公司
地址 荷兰芬丹
[72] 发明人 贝伦德·科内利斯·阿雷德·特尔维
尔
彼得·胡贝特·布鲁维尔
托马斯·阿尔伯特·威勒马
罗纳德·彼得·威廉默斯·凯塞尔曼
斯

审查员 朱 芳
[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 过晓东

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 淀粉的氧化
[57] 摘要

本发明涉及一个淀粉氧化的方法，其中对含有至少占干淀粉 95%(重量)的支链成分的根或块茎淀粉用氧化剂进行处理，再对所得产物进行碱处理，所述处理包括在 20-50℃且 pH 值大于 10 的条件下放置产物至少 15 分钟。 本发明进一步涉及由所述方法得到的氧化淀粉以及所述氧化淀粉的各种应用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于氧化淀粉的方法，其中对含有至少占淀粉干重的 95 重量%的支链成分的根或块茎淀粉用碱金属的次氯酸盐在 pH 值为 6—10 的条件下进行处理，再对所得产物进行碱处理，所述碱处理包括在 20—50℃ 且 pH 值高于 10 的条件下保持产物至少 15 分钟。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中淀粉是马铃薯或木薯淀粉。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中碱处理至少持续 30 分钟。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其中碱处理至少持续 60 分钟。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中碱处理在 pH 值大于 10.5 的条件下进行。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其中碱金属的次氯酸盐是次氯酸钠。

7. 如权利要求 1 所述的方法，其中用碱金属的次氯酸盐处理时的 pH 值为 6.5—8.5。

8. 由上述权利要求之一所述方法得到的氧化淀粉，其中

$$(I.V.*ZGT)^{-1} \geq X, \text{ 和}$$

$$BU_{top}/BU_{90-20} \leq Y,$$

其中 I.V.是氧化淀粉的特性粘数；

ZGT 是氧化淀粉的酸值；

BU_{90-20} 是氧化淀粉在 90℃ 放置 20 分钟后的布拉本德粘度，测量时所用的氧化淀粉的浓度为使 BU_{90-20} 在 100—500BU 之间；

BU_{top} 是在与测 BU_{90-20} 相同浓度下测量的氧化淀粉的最大布拉本德粘度；

X 是 0.015；

Y 是 17。

9. 如权利要求 8 所述的氧化淀粉，其中 X 是 0.017。

10. 如权利要求 8 所述的氧化淀粉，其中 X 是 0.019。

11. 如权利要求 8 所述的氧化淀粉，其中 Y 是 13。

12. 如权利要求 8 所述的氧化淀粉，其中 Y 是 10。

13. 根据权利要求 8 至 12 之一所述的氧化淀粉的下列用途：在纸张涂层或表面施胶中用作粘接剂，在经纱上浆中用作粘合剂，用作稳定乳剂的保护胶体，用作玻纤涂层和胶毡粘合剂，使用在砂纸上或食品中。

淀粉的氧化

本发明涉及氧化淀粉及其生产，以及氧化淀粉在各种应用中的应用。

在工业上氧化淀粉已经得到了许多的应用。常见的应用实例包括氧化淀粉在造纸工业，如涂料或表面施胶、在粘合剂工业、纺织工业以及食品工业中的使用。

传统上，氧化淀粉的制备是使用碱金属的次氯酸盐进行氧化，碱金属的次氯酸盐是一种相对便宜的氧化剂。

控制氧化反应的主要因素是碱金属的次氯酸盐的用量、pH 值、温度以及使用金属和/或溴离子作为催化剂。在《淀粉》第 15 卷 217—225 (1963) 页 J.Potze 和 P.Hiemstra 的文章中可发现关于最为重要的反应参数的综述。已经提出次氯酸盐在溶液中的解离和自由基在反应混合物中的存在决定反应机理。尽管已经做了大量的研究工作，但是次氯酸盐氧化淀粉的确切机理尚未完全弄清楚。

如上所述，使用碱金属的次氯酸盐的氧化反应过程很大程度上依赖于反应过程中的 pH 值。该依赖关系已在文献中被广泛提到。发现在 pH 为中性时反应速度最高，随着 pH 值的升高反应速度下降。在酸性 pH 值 (<5) 时生成氯气，原因很明显，所以在工业过程中要避免这一情况发生。因此，从反应速度的角度来看，在中性 pH 值或大约中性 pH 值的条件下进行氧化反应将是很理想的。

在使用碱金属的次氯酸盐进行淀粉氧化的过程中，会发生不同的反应。这些反应会导致羧基和羰基的引入以及淀粉分子的降解。所有

这些反应的过程以及这些反应之间的平衡决定了所得氧化淀粉的性能。所述反应之间的平衡，即氧化淀粉上的羧基和羰基之间的相对量以及淀粉分子的降解度分别都依赖于氧化反应过程中的 pH 值。因此，氧化淀粉的性能将依赖于氧化反应时的 pH 值。

氧化过程中淀粉分子的降解导致氧化淀粉溶液（或分散液）的粘度降低，通常这对于氧化淀粉而言是希望发生的。已发现淀粉在中性 pH 值 7—7.5 时比碱性 pH 值例如 pH=9 或更高时降解程度更高。换言之，为了得到提供低粘度溶液或分散液的氧化淀粉的最佳产率，应优选在中性 pH 值条件下进行氧化反应。

然而，溶液（或分散液）的粘度不是氧化淀粉唯一重要的性质。对于大多数用途来说，要求所述溶液或分散液的粘度不或几乎不随时间而波动。在存放过程中此溶液（或分散液）的粘度应保持稳定。

在氧化反应过程中可以引入淀粉中的羧基能给氧化淀粉的溶液或分散液的粘度提供理想的稳定性。羧基的数量越大，粘度稳定性越好。与淀粉的降解相反，当在中性 pH 值条件下使用碱金属的次氯酸盐进行氧化反应时，氧化过程中引入淀粉中的羧基的量反而小。能够引入大量羧基的反应 pH 值在 8.5 左右。

除了选择氧化反应条件以引入大量的羧基之外，通过在淀粉上引入醚或酯基也能够提高氧化淀粉溶液（或分散液）的粘度稳定性。这些基团的实例包括羟乙基、羟丙基和乙酰基。该途径的不利之处是需要额外的衍生步骤，其中要用到有毒试剂。

在氧化过程中引入淀粉上的羰基数量会破坏对氧化淀粉溶液（或分散液）的粘度稳定性。它会进一步导致氧化淀粉溶液或分散液呈现更加棕黄的颜色，这通常是不希望的。所引入的羰基的量也依赖于氧

化反应过程中的 pH 值。在中性 pH 值条件下，会引入相对大量的羰基。在 pH 值更高时，氧化过程中引入的羰基量减少。

以上清楚地表明，使用碱金属的次氯酸盐进行传统的淀粉氧化反应时 pH 值的选择会在有效的淀粉降解和溶解或分散后氧化淀粉的粘度稳定性之间形成折衷。下面表 I 中的数据使该折衷变得更加明显。

	表 I		
	氧化过程中的 pH 值		
	7.0—7.5	8.0—9.0	9.5—10.5
降解	+++	+	++
羧基	+	+++	++
羰基	+++	++	+

在表 I 中，+号的数目表示在给定的 pH 值条件下具体反应发生的程度。

通常地，使用碱金属的次氯酸盐氧化淀粉时 pH 值选择 8.5 或更高，这主要依赖于氧化淀粉的理想粘度。

国际专利申请 WO-A-97/04167 涉及支链型淀粉在造纸上作为整理剂的使用，该淀粉来自于经过遗传工程修饰以抑制直链型淀粉生成的马铃薯。这种支链型淀粉要经过氧化、酶处理、酸解以及热—化学转变的作用。所给出的氧化过程是在 pH 值为 5.5 的条件下进行的。如此文献所述，所得氧化产物可以在造纸上用作整理剂。

如上所述，因为氧化淀粉的稳定性，特别是粘度稳定性的原因，氧化过程通常在 pH 值大于 8.5 的条件下进行。然而，高的 pH 值对反应速度不利。而且，在此 pH 值下氧化过程的结果是为得到理想的粘度，相对大量的氧化剂是必需的。因为通常氧化剂是碱金属的次氯酸盐，

所以氧化剂用量越大，反应结束时氧化产物中含有一定量氯气的危险性就越大。原因很明显，对（公共）健康和环境而言，非常不希望有氯气存在。

本发明旨在解决以上问题。本发明进一步打算提供一种氧化淀粉的方法，其中与现有的方法相比，它仅需极少量的氧化剂。本发明的另一个目的是提供一种氧化淀粉的方法，其中所得到的氧化淀粉具有优良的性能，例如粘度和粘度稳定性。

已意外地发现通过对一种特殊类型的淀粉进行氧化，并对氧化产物进行碱处理已经实现了上述目的。因此，本发明涉及一种氧化淀粉的方法，其中对含有至少占干淀粉物质 95%（重量）的支链成分的根或块茎淀粉用氧化剂进行处理，再对所得产物进行碱处理，所述处理包括在 20—50°C 且 pH 值高于 10 的条件下放置产物至少 15 分钟。

已发现如本发明所述的淀粉的氧化仅需要很少量的氧化剂，而得到的产物具有优良的性能，特别是具有非常好的粘度稳定性。而且，也已发现，当使用碱金属的次氯酸盐作为氧化剂时，与现有方法生产的氧化淀粉相比，所得氧化淀粉中存在的氯气量大大减少。另外，还发现能在比现有的氧化方法更短的时间内完成氧化过程。

如上所述，按照本发明，支链成分很高的淀粉被氧化。大多数类型的淀粉由其中存在两种葡萄糖大分子的颗粒组成。这两种大分子是直链淀粉（占干物质的 15—35%（重量））和支链淀粉（占干物质的 65—85%（重量））。直链淀粉含有非支化或轻微支化的分子，平均聚合度依赖于淀粉的种类，为 1000—5000。支链淀粉含有很大的高度支化的分子，平均聚合度为 1,000,000 或更高。商业上最重要的淀粉（玉米淀粉、马铃薯淀粉、小麦淀粉和木薯淀粉）含有 15—30%（重量）的

直链淀粉。

在一些谷类中，如大麦、玉米、小米、小麦、蜀黍、大米和高粱，其中有些种类的淀粉颗粒中所含的几乎完全是支链淀粉。按占干物质的重量百分比计算，这些淀粉中所含的支链淀粉大于 95%，且通常大于 98%。因此这些谷类淀粉颗粒中的直链淀粉含量小于 5%，且通常小于 2%。上述谷类也称蜡质谷类作物，从中分离出支链淀粉颗粒就是蜡质谷类淀粉。

与不同谷类的情况相比，还不知道自然界中存在淀粉颗粒中几乎只含支链淀粉的根或块茎种类。例如，从马铃薯块茎中分离出来的马铃薯淀粉颗粒通常含有约 20% 的直链淀粉和 80% 的支链淀粉（占干物质的重量百分比）。然而在过去的 10 年中，通过遗传修饰培养在马铃薯块茎中能形成支链淀粉含量高于 95%（重量）（占干物质）的淀粉颗粒的马铃薯作物已取得成功。已发现生产实质上仅含支链淀粉的马铃薯块茎是可行的。

在淀粉颗粒的形成过程中，不同的酶都具有催化活性。在这些酶中，颗粒粘结淀粉合酶（GBSS）参予直链淀粉的形成。GBSS 的存在依赖于所述 GBSS 的基因编码活性。消除或抑制这些具体基因的表达会导致 GBSS 的产生受到阻碍或限制。这些基因的消除能通过对马铃薯作物原料进行遗传修饰或隐性突变来实现。它的一个实例是不含直链淀粉的马铃薯变异种（amf），其淀粉在 GBSS 基因经过隐性转变后实质上仅含支链淀粉。该突变技术特别是在 J.H.M.Hovenkamp-Hermelink 等人的“不含直链淀粉的马铃薯变异种的分离”（*Solanum tuberosum* L.）, *Theor.Appl.Gent.*, (1987), 75: 217—221 和 E.Jacobsen 等人的“将不含直链淀粉的变异种引入育种马铃薯中”，*Solanum tuberosum*

L.,Euphytica,(1991),53:247—253 中有描述。

通过使用所谓的反义抑制来消除或抑制马铃薯中 GBSS 的基因表达也是可能的。对马铃薯的这种遗传修饰在 R.G.F.Visser 等人的“通过反义构建来抑制马铃薯中颗粒粘结合酶的基因表达” Mol.Gen.Genet.,(1991),225:289-296 中有描述。

通过使用遗传修饰技术，已经发现培育在其淀粉颗粒中含有很少量或不含直链淀粉的根或块茎，例如马铃薯、山药和木薯（南非专利 97/4383）。按照其中所述，支链马铃薯淀粉是从马铃薯块茎中分离出来的马铃薯淀粉颗粒，所含支链成分至少占干物质的 95%（重量）。

在生产上的可能性和性质方面，支链马铃薯淀粉和蜡质谷类淀粉之间存在显著的差异。这特别适用于蜡质玉米淀粉，它是商业上一种最重要的蜡质谷类淀粉。培育适合于生产蜡质玉米淀粉的蜡质玉米对于气候寒冷或适中的国家，例如荷兰、比利时、英国、德国、波兰、瑞典和丹麦来说在商业上是不可行的。但是这些国家的气候适宜种植马铃薯。来自木薯的木薯淀粉可以在气候温暖的地区生产，例如已在东南亚和南美地区发现。

根或块茎淀粉，例如支链马铃薯淀粉和支链木薯淀粉的组成和性质，与蜡质谷类淀粉不同，支链马铃薯淀粉的脂类和蛋白质含量比蜡质谷类淀粉低得多。由脂类和蛋白质而引起的气味和发泡方面的问题在使用蜡质谷类淀粉产品（天然的和经过修饰的）时会发生，而在使用相应的支链马铃薯淀粉产品时则不发生或者发生的程度很小。与蜡质谷类淀粉相比，支链马铃薯淀粉含有以化学键相连的磷酸酯基团。因此，支链马铃薯淀粉产品在溶解状态具有明显的聚电解质性质。

如本发明所述，被氧化的支链淀粉是根或块茎淀粉。已发现脂类

和蛋白质的存在对氧化反应有不利影响，会导致生成副产物从而使氧化淀粉的质量不好。而且，脂类和蛋白质的存在还会导致 AOX 水平高得难以接受，其中 AOX 水平被定义为当氧化淀粉与活性炭接触时吸附到活性炭上的物质的量。AOX 水平提供了氧化淀粉中卤素物质如氯气的量的指标。

已发现支链马铃薯淀粉和支链木薯淀粉的氧化会导致生成特别有用的氧化淀粉。

如本发明所述，使用碱金属的次氯酸盐作为氧化剂对淀粉进行氧化。优选使用次氯酸的钠盐作为氧化剂。碱金属的次氯酸盐相对便宜且具有相对较强的氧化能力，因此会导致氧化过程非常有效和迅速。

加入氧化剂的量的范围可以是 0.001—0.4mol 碱金属/mol 淀粉，优选 0.0025—0.15mol 碱金属/mol 淀粉。技术人员很清楚碱金属的次氯酸盐应该以受控制的方式加入淀粉中。本发明的一个优点是已有的淀粉氧化方法相比，制备具有相同粘度的氧化淀粉，只需极少量的淀粉就足够了。

在一个优选的实施方案中，淀粉氧化在 pH 值 6—10 之间进行，优选 6.5—8.5，更优选 7—8。已发现，在这些范围内的 pH 值下反应时，要得到性能优良的氧化淀粉，很少量的氧化剂就足够了。如上所述，本发明的另一个优点是在比常规方法低的 pH 值条件下进行氧化反应是可能的，而制备的产物在溶液或分散液中具有相同的粘度且粘度稳定性增加。

为了保持理想的 pH 值，在反应混合物中加入酸或碱是必要的。为此，要选择合适的酸和碱以使它们对氧化反应或氧化淀粉实质上没有负面影响。优选使用次氯酸或氢氧化钠。

和以前的在 pH 值低于 8.5 的条件下对淀粉进行氧化的工艺过程相关的一个问题是在粒状氧化淀粉高温下溶解于水的过程中，会观察到一个非常高的粘度峰。事实上，此粘度会暂时变得很高，使氧化过程无法继续。这是氧化淀粉的一个不希望有的性质，特别是在高的干燥固体浓度下使用时。已意外地发现在溶解过程中粘度峰值问题在如本发明所述的方法中甚至当在 pH 值低于 8.5 时也并不发生或仅在可接受的程度下发生。

依照本发明，使用氧化剂处理淀粉的温度优选 20—50℃，更优选 25—40℃。

氧化反应可以作为悬浮或分散反应在水中进行。优选将此反应作为悬浮反应在水中进行，因为它会导致生成粒状氧化淀粉。为此，将要被氧化的淀粉按照每升水 0.5—1.5Kg 干淀粉的量分散在水中。

在氧化反应中可以选用催化剂或催化剂的复合物。合适的催化剂包括溴、钴、铁、锰和铜盐。催化剂要按照催化量使用，不能高于碱金属的次氯酸盐的 10%（重量）。

本发明的一个重要方面是要对上述氧化反应的反应产物进行碱处理。该处理包括在 20—50℃ 且 pH 值高于 10 的条件下放置产物至少 15 分钟。已出乎意料地发现碱处理对氧化淀粉的性质，特别是粘度稳定性有非常好的作用。如本发明所述的氧化淀粉可以在较高温度下如 80℃ 长期保存而所观察到的产物粘度实质上不发生变化。

碱处理时间优选至少持续 30 分钟，更优选至少 60 分钟。虽然对碱处理的持续时间没有严格的上限，为了防止过多的所需产物溶于水，通常不会超过 6 小时。进行碱处理时 pH 值优选高于 10.5。进一步优选保持 pH 值低于 12。如这些优选的实施方案所述，已发现得到了更高

的粘度稳定性。

考虑到上面提到的按照所给方法制备的氧化淀粉的溶液或分散液的粘度稳定性增加，很明显本发明也涉及按照上面所给方法得到的氧化淀粉。

已发现用如本发明所述的方法制备的氧化淀粉符合下面的条件：

$$(I.V.*ZGT)^{-1} \geq X, \text{和}$$

$$BU_{top}/BU_{90-20} \leq Y,$$

其中 I.V.是氧化淀粉的特性粘数；

ZGT 是氧化淀粉的酸值；

BU_{90-20} 是氧化淀粉在 90℃放置 20 分钟后的 Brabender 粘度，测量时所用氧化淀粉的浓度使 BU_{90-20} 在 100—500BU 之间；

BU_{top} 是在与测 BU_{90-20} 相同浓度下测量的氧化淀粉的最大 Brabender 峰粘度；

X 是 0.015，优选 0.017，更优选 0.019；

Y 是 17，优选 13，更优选 10。

如本发明所述，特性粘数表示为 dl/g，可以用已知方法确定，如 H.W.Leach 在 Cereal Chemistry, Vol 40, 595 页（1963）中所描述，使用乌氏粘度计，1M 的氢氧化钠水溶液作溶剂。

酸值（ZGT）提供了氧化淀粉中存在的羧基数的指标。它被定义为每克干淀粉要达到 pH 值 8.6 所需要的氢氧化钠的微克当量值（ $\mu g \text{ eq/g ds}$ ）。用滴定法确定 ZGT。使用次氯酸将淀粉转变成酸的形式，用 0.1M 的氢氧化钠滴定至 pH 值达 8.6。

为了测定 BU_{top} 和 BU_{90-20} ，使用 Brabender 粘度曲线仪来记录粘度曲线。Brabender 粘度用 Brabender 粘度单位（BU）表示。如本发明所

述用来测定上述两参数的操作包括设置升温梯度 $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ，转速 75rpm ，转矩 250cmg ，使用含有 $5-40\%$ 干淀粉的氧化淀粉和水的悬浮液。从室温加热悬浮液至 90°C ，保持此温度 20 分钟。这样得到的峰粘度就是 BU_{top} 。 90°C 下保持 20 分钟后测定的粘度就是 BU_{90-20} 。悬浮液中氧化淀粉的浓度依赖于氧化过程中碱金属的次氯酸盐的用量。应调整浓度使得到的 BU_{90-20} 的范围为 $100-500\text{BU}$ 。当然，测定 BU_{top} 的溶液浓度和测定 BU_{90-20} 的相同。

本发明进一步涉及到如上所述的氧化淀粉在造纸、粘合剂、纺织和食品工业中的应用。

在造纸工业中，自从 1930 年氧化淀粉就已被用作涂层粘接剂。纸张涂层的目的是提高其可印刷性。涂料（也称为涂层）中最重要的成分是颜料，例如氧化钛、碳酸钙、粘土等等和粘合剂，例如胶乳、淀粉、PVOH、蛋白质等等以及水。

为了提高涂布纸的质量和减小涂层后烘干纸张时的能量消耗，造纸工业中的趋势是增加涂料中干燥固体的含量。在慕尼黑 1997 年第 18 届 PTS 涂料会议上的一篇报告中，P.H.Brouwer 和 B.C.A. ter Veer 指出低粘度淀粉，如氧化淀粉在这种干燥固体含量高的涂料中是优良的粘接剂。

为了得到干燥固体含量高的涂料，必须在高浓度下（大于 40% ）烹煮淀粉并在此浓度下保存。这就意味着要在高温下保存淀粉溶液（约 80°C ）。如上所述，此氧化淀粉具有优良的粘度稳定性，在高温下也是如此。这使得它们非常适合于在纸张涂层间用作粘接剂。

氧化淀粉在造纸工业上的另一个应用有关表面施胶，特别是在淀粉含量高的情况下。在表面施胶时，将淀粉溶液涂在纸上。淀粉溶液

的浓度通常为 2—20%，优选 5—12%。

使用相对少量的碱金属的次氯酸盐氧化的淀粉是相对高粘度的淀粉，所含羧基的量相对较少。按照以前的工艺生产的淀粉，其溶液的粘度不稳定，甚至是在低浓度下用于表面施胶时。因此，应使用化学的方法引入粘度稳定性，例如使淀粉与乙酰基或羟烷基取代基发生取代。如本发明所述制备的氧化淀粉不需要进行改性，其溶液就具有足够的粘度稳定性。因此，本氧化淀粉非常适合于代替高粘度水凝胶，例如聚乙烯醇、瓜尔胶、海藻酸盐、羧甲基纤维素或羟乙基纤维素。

另一个应用是粘合剂，其中已发现本氧化淀粉非常适合此应用。可使用本氧化淀粉将两层或多层纸张粘结在一起形成多层纸张或（卡）板。而且，使用如本发明所述的氧化淀粉可以很适宜地将铝箔粘在纸上。本氧化淀粉可以用作纸袋粘合剂和壁纸粘合剂中的一种成分，能改善粘合剂的粘结强度。而且，可以用本氧化淀粉给纸张和带子涂胶来生产邮票或信封。在砂纸和砂布上，使用本氧化淀粉把研磨颗粒，例如砂子，粘结到纸或亚麻布上。另外，本氧化淀粉还可以用作种子或肥料的粘合剂。

再一个应用涉及乳剂的稳定，特别是粘合剂工业中使用的乳剂，如聚醋酸乙烯酯乳剂。如本发明所述的氧化淀粉由于能提供理想的稳定性可以用作保护胶体。

在纺织工业上，通过经纱上浆可用本氧化淀粉来改进编织操作或提高编织效率。这会导致编织过程中经纱的耐磨性提高并减小经纱的断头率。本氧化淀粉还可进一步用作整理剂使织物具有光滑和结实的手感。它还可以用于玻纤涂层（织物和非织物）。而且，在织物印花工业上它还可以用作胶毡粘合剂。

在食品工业中，可以用如本发明所述的氧化淀粉代替如糖果中的阿拉伯胶。在这些应用中本氧化淀粉优良的稳定性会导致生产出的食品更加透明。

技术人员很清楚上述应用列举并非有意扩大，可以想到本氧化淀粉有更广泛的应用。在实践中，本产品可以在任何传统上使用氧化淀粉的应用中使用。

现在使用下面非限制性的实施例阐释本发明。

实施例 1

将 3.285Kg 支链马铃薯淀粉（2.83Kg 干物质）悬浮于 3.98Kg 水中。将悬浮液升温至 35℃。加入含有 146.5g/l 活泼氯的氢氧化钠溶液 240ml。在氧化过程中加入 4.4%(重量)的氢氧化钠溶液以保持 pH 值为 7.5。一旦反应完成，即碘化钾—淀粉试纸检测不到氯气时，加入 4.4%(重量)的氢氧化钠溶液使 pH 值上升至 10.5。在 2 小时的碱性后处理之后，先加入 2g 亚硫酸氢钠，2 分钟后再加入 7ml 次氯酸钠溶液脱色。加入 10N 硫酸中和反应混合物至 pH 值达 5.0。而后再对产物脱水、洗涤，最后干燥。

实施例 2

将 3.285Kg 支链马铃薯淀粉（2.83Kg 干物质）悬浮于 3.98Kg 水中。将悬浮液升温至 35℃。加入含有 146.5g/l 活泼氯的氢氧化钠溶液 240ml。在氧化过程中加入 4.4%(重量)的氢氧化钠溶液保持 pH 值为 7.5。一旦反应完成，即碘化钾—淀粉试纸检测不到氯气时，加入 10N 硫酸中和反应混合物至 pH 值达 5.0，而后再对产物脱水、洗涤，最后干燥。

实施例 3

将 3.285Kg 支链马铃薯淀粉（2.83Kg 干物质）悬浮于 3.98Kg 水中。将悬浮液升温至 35℃。加入含有 146.5g/l 活泼氯的氢氧化钠溶液 240ml。在氧化过程中加入 4.4%（重量）的氢氧化钠溶液保持 pH 值为 7.5。一旦反应完成，即碘化钾—淀粉试纸检测不到氯气时，加入 4.4%（重量）的氢氧化钠溶液使 pH 值上升至 11.5。在 1 小时的碱性后处理之后，先加入 2g 亚硫酸氢钠，2 分钟后再加入 7ml 次氯酸钠溶液脱色。加入 10N 硫酸中和反应混合物至 pH 值达 5.0。而后再对产物脱水、洗涤，最后干燥。

实施例 4 与 WO 97/04167 中的实施例 2 相当

将 1.525Kg 支链马铃薯淀粉（1.30Kg 干物质）悬浮于 1.798Kg 水中。将悬浮液升温至 35℃。加入 4.4%（重量）的氢氧化钠使溶液的 pH 值上升至 9.5。加入含有 146.5g/l 活泼氯的氢氧化钠溶液 225ml。在氧化过程中加入 4.4%（重量）的氢氧化钠溶液保持 pH 值为 9.5。一旦反应完成，即碘化钾—淀粉试纸检测不到氯气时，加入 6N 盐酸中和反应混合物至 pH 值达 5.0。而后再对产物脱水、洗涤，最后干燥。

实施例 5

将 1.525Kg 支链马铃薯淀粉（1.30Kg 干物质）悬浮于 1.798Kg 水中。将悬浮液升温至 35℃。加入 4.4%（重量）的氢氧化钠使溶液的 pH 值上升至 9.5。加入含有 146.5g/l 活泼氯的氢氧化钠溶液 225ml。在氧化过程中加入 4.4%（重量）的氢氧化钠溶液保持 pH 值为 9.5。一旦反应完成，即碘化钾—淀粉试纸检测不到氯气时，加入 4.4%（重量）的氢氧化钠溶液使 pH 值上升至 10.5。在 1 小时的碱性后处理之后，先加入 2g 亚

硫酸氢钠，2 分钟后再加入 5ml 次氯酸钠溶液脱色。加入 6N 盐酸中和反应混合物至 pH 值达 5.0。而后再对产物脱水、洗涤，最后干燥。

实施例 6 与 WO97/04167 中的实施例 1 相当

将 1.537Kg 支链马铃薯淀粉 (1.30Kg 干物质) 悬浮于 1.785Kg 水中。将悬浮液升温至 35℃。加入 4.4%(重量)的氢氧化钠使溶液的 pH 值上升至 9.5。加入含有 146.5g/l 活泼氯的氢氧化钠溶液 476ml。在氧化过程中加入 4.4%(重量)的氢氧化钠溶液保持 pH 值为 9.5。一旦反应完成，即碘化钾—淀粉试纸检测不到氯气时，加入 6N 盐酸中和反应混合物至 pH 值达 5.0。而后再对产物脱水、洗涤，最后烘干。

实施例 7

将 1.537Kg 支链马铃薯淀粉 (1.30Kg 干物质) 悬浮于 1.785Kg 水中。将悬浮液升温至 35℃。加入 4.4%(重量)的氢氧化钠使溶液的 pH 值上升至 9.5。加入含有 146.5g/l 活泼氯的氢氧化钠溶液 476ml。在氧化过程中加入 4.4%(重量)的氢氧化钠溶液保持 pH 值为 9.5。一旦反应完成，即碘化钾—淀粉试纸检测不到氯气时，加入 4.4% (重量) 的氢氧化钠溶液使 pH 值上升至 10.5。在 2 小时的碱性后处理之后，先加入 2g 亚硫酸氢钠，2 分钟后再加入 5ml 次氯酸钠溶液脱色。加入 6N 盐酸中和反应混合物至 pH 值达 5.0。而后再对产物脱水、洗涤，最后干燥。

实施例 8

高速搅拌下 (600—1200rpm) 使用沸腾的水浴将氧化淀粉的衍生物溶于 30% (干物质) 的溶液中。30 分钟后保持此溶液 80℃，分别在 0, 1, 3 和 20 小时后测定其粘度。表 II 给出了不同氧化淀粉的结果。

表 II

氧化淀粉的实施例号	1	2	3	4	5	6	7
淀粉	APS	APS	APS	APS	APS	PS	PS
每千克淀粉中氯气的量 (g)	10	10	10	20.4	20.4	43.3	43.3
氧化过程的 pH 值	7.5	7.5	7.5	9.5	9.5	9.5	9.5
碱性后处理	是*	否	是@	否	是*	否	是*
Brookfield 粘度 (30%, 80°C, 30rpm)							
0 小时	95	510	98	106	91	53	51
1 小时	102	370	100	108	94	57	51
3 小时	102	250	102	103	94	56	48
20 小时	94	68	92	75	75	37	35
pH (20 小时)	5.9	4.4	5.6	5.9	5.8	5.5	5.4
粘度 20 小时/0 小时	0.99	0.18	0.94	0.71	0.82	0.70	0.69

*保持 pH 值 10.5 达 2 小时

@保持 pH 值 11.5 达 1 小时

APS 表示支链马铃薯淀粉

PS 表示普通马铃薯淀粉

从表 II 给出的数据可以看出, 如实施例 1 和 3 所述制备的淀粉在 80 °C 表现出良好的粘度稳定性。

实施例 9

在 30% (重量) (干物质) 的溶液中测定 Brabender 粘度曲线, 温度设置如下: 初始温度 30°C, 升温至 90°C (1.5°C/min), 90°C 下保持 20 分钟, 再冷却至 30°C (1.5°C/min)。表中列出了不同淀粉的峰粘度

和 90℃下保持 20 分钟后的粘度（使用 Brabender 单位，BU）。表III中列出了峰裂分比，其定义是 90℃下保持 20 分钟后的粘度与峰粘度的比值。

表III

氧化淀粉的实施例号	1	2	3	4	5	6	7
淀粉	APS	APS	APS	APS	APS	PS	PS
每千克淀粉中氯气的量 (g)	10	10	10	20.4	20.4	43.3	43.3
氧化过程的 pH 值	7.5	7.5	7.5	9.5	9.5	9.5	9.5
碱性后处理	是*	否	是@	否	是*	否	是*
Brookfield 粘度 (30%,250cmg,75rpm)							
BU _{top}	730	##	700	2030	1430	1750	1180
BU ₉₀₋₂₀	180	##	180	100	100	175	150
BU _{top} /BU ₉₀₋₂₀	4.0	##	3.9	20	14	10	7.9

*保持 pH 值 10.5 达 2 小时

@保持 pH 值 11.5 达 1 小时

##峰粘度过高无法在 30%的溶液中用 Brabender 仪测量

APS 表示支链马铃薯淀粉

PS 表示普通马铃薯淀粉

可以看出，如 1 和 3 所述制备的产品的峰裂分比（peak-breakdown ratio）小于 5。

实施例 10

分析氧化淀粉衍生物的特性粘数（IV）和酸值（ZGT）。使用乌氏粘度计测定特性粘数，1M 的 NaOH 溶液作溶剂。使用滴定法测量酸值，用次氯酸将淀粉转变成酸的形式，再用 0.1M 的 NaOH 滴定至 pH 值 8.6。

不同氧化淀粉的结果列于表IV。

表IV

氧化淀粉的实施例号	1	2	3	4	5	6	7
淀粉	APS	APS	APS	APS	APS	PS	PS
每千克淀粉中氯气的量 (g)	10	10	10	20.4	20.4	43.3	43.3
氧化过程的 pH 值	7.5	7.5	7.5	9.5	9.5	9.5	9.5
碱性后处理	是*	否	是@	否	是*	否	是*
分析数据							
IV (g/dl)	0.40	0.39	0.40	0.39	0.40	0.35	0.28
ZGT ($\mu\text{g eq/g ds}$)	113	115	113	179	175	324	312
$(\text{IV} \cdot \text{ZGT})^{-1}$	0.022	0.022	0.022	0.014	0.014	0.009	0.011

*保持 pH 值 10.5 达 2 小时

@保持 pH 值 11.5 达 1 小时

APS 表示支链马铃薯淀粉

PS 表示普通马铃薯淀粉

实施例 11

将实施例 1 所述制备的氧化支链淀粉在一块涂有面漆的木材上进行测试，与羧甲基纤维素 (CMC) 进行对比。表 V 中给出了涂料配方。分析涂料的干物质 (CEM lab wave 9000)、pH 值、高速剪切粘度 (Hercules) 以及在 0.5 和 1.5bar 压力下保持 15 秒后的保水性 (AAGWR)，使用 Eklund 毛细管粘度计 (ECV) 测量粘度。

表 V

涂料配方序号	I	II	
Premier No.1 (ECC)	50	50	份
Hydrocarb 90 (Omya)	50	50	份
DOW 935	12	12	份
Nopcote 104	0.9	0.9	份
氧化淀粉		1.4	份
CMC (Finnfix FF 30)	0.7		份
分析			
干物质	65.7	66.1	%
pH	8.8	8.8	
Brookfield 粘度 10rpm	7600	4000	mPas
Brookfield 粘度 100rpm	1320	840	mPas
高速剪切粘度 100rpm	191	162	mPas
高速剪切粘度 1000rpm	72.6	84.9	mPas
AAGWR 0.5 bar 15"	35.5	25.88	g/m ²
AAGWR 1.5 bar 15"	53.75	36.25	g/m ²
ECV 100000	120	89	mPas
ECV 700000	37	47	mPas

流变学结果表明，从 2 到 1 使用氧化支链淀粉代替 CMC 是可能的，且脱水行为不会发生显著的变化。

实施例 12

对如实施例 1 所述制备的氧化支链淀粉进行表面施胶试验，与市场上可买到的用于喷墨印刷纸张的氧化淀粉和经过稳定的淀粉进行对比。分析喷墨纸张的重量（Tappi T 140）、淀粉含量（Böhringer 法）、亮度（Tappi T 452）、孔隙率（ISO 5636-5）、HP 喷墨可印刷性试验（HP 纸张接受标准 3.4）、爆破强度（Tappi T 405）、硬度（Tappi T 535）、抗撕裂性（Tappi T 414）、内结合力（Tappi 506-wd-83/UM 584），Cobb 试验（NEN 3291）、喷墨颜料密度（Macbeth 密度计）、Dennison 涂蜡试验（Tappi T 459 SU-65）以及 IGT 抗污点性（Tappi T 514）。结果列于表 VI。

表 VI

表面施胶配方号	普通淀粉	支链淀粉	
喷墨颜料密度			
黑色	0.83	0.93	
黄色	1.05	1.09	
品红色	1.02	1.09	
蓝色	1.31	1.32	
内结合力	290	366	J/m ²
硬度	0.43	0.43	mN/m
孔隙率	20.5	25.5	s/100ml
层重	79.3	79.4	g/m ²
抗撕裂性	526	492	mN
淀粉含量	38	34	mg/g
流失	可接受	可接受	
Dennison 涂蜡试验	16	16	
Cobb 60	19.1	17.3	g/m ²
爆破	171.3	156.2	KPa
白度	87.32	86.68	%
白度 (UV)	99.96	98.37	%

使用氧化支链淀粉进行表面施胶增加了喷墨可印刷性，提高了内部强度，降低了孔隙率和 Cobb 60 值。以上性质的测定使用淀粉含量较低的纸张。