

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4879396号
(P4879396)

(45) 発行日 平成24年2月22日(2012.2.22)

(24) 登録日 平成23年12月9日(2011.12.9)

(51) Int.Cl.	F 1	
CO8B 31/18 (2006.01)	CO8B 31/18	
A23L 1/0522 (2006.01)	A23L 1/195	
DO6M 15/11 (2006.01)	DO6M 15/11	
D21H 19/10 (2006.01)	D21H 19/10	B
D21H 19/54 (2006.01)	D21H 19/54	

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2000-562403 (P2000-562403)	(73) 特許権者	500561528
(86) (22) 出願日	平成11年7月28日 (1999.7.28)		コオペラティ・アヴェベ・ユー・エイ
(65) 公表番号	特表2002-521530 (P2002-521530A)		オランダ国ヴェエンドラム9641ジーカー
(43) 公表日	平成14年7月16日 (2002.7.16)		、プリンス・ヘンドリックブレイン20
(86) 国際出願番号	PCT/NL1999/000484	(74) 代理人	100102978
(87) 国際公開番号	W02000/006607		弁理士 清水 初志
(87) 国際公開日	平成12年2月10日 (2000.2.10)	(74) 代理人	100119507
審査請求日	平成18年6月23日 (2006.6.23)		弁理士 刑部 俊
(31) 優先権主張番号	98202593.4	(74) 代理人	100128048
(32) 優先日	平成10年7月31日 (1998.7.31)		弁理士 新見 浩一
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100129506
前置審査			弁理士 小林 智彦
		(74) 代理人	100130845
			弁理士 渡邊 伸一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 でんぷんの酸化

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

でんぷんの酸化のプロセスであって、でんぷんの乾燥材に基づいて少なくとも95重量%のアミロペクチンを含む、根または塊茎でんぷんが、アルカリ金属次亜塩素酸塩で処理され、生じた生成物は、アルカリ処理され、該アルカリ処理は、生成物を、20 50 の温度、10以上のpHで、少なくとも15分間維持するところのプロセス（但し、アルカリ処理において低級アルコールを使用する方法を除く）。

【請求項2】

でんぷんはポテトまたはタピオカでんぷんである、請求項1に記載のプロセス。

【請求項3】

アルカリ処理は、少なくとも30分間続く、請求項1または2に記載のプロセス。

【請求項4】

アルカリ処理は、少なくとも60分間続く、請求項1または2に記載のプロセス。

【請求項5】

アルカリ処理は、10.5以上のpHで行われる、請求項1ないし4のいずれかのプロセス。

【請求項6】

アルカリ金属次亜塩素酸塩は次亜塩素酸ナトリウムである、請求項1ないし5のいずれかに記載のプロセス。

【請求項7】

でんぷんは、pHが6と10の間で、酸化剤により処理される、請求項1ないし6のいずれか

に記載のプロセス。

【請求項 8】

でんぷんは、pHが6.5と8.5の間で、酸化剤により処理される、請求項1ないし6のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 9】

請求項1ないし8のいずれかにしたがつた処理により得られる、酸化したでんぷん。

【請求項 10】

請求項9にしたがつた酸化したでんぷんの使用であって、紙コーティングまたは表面サイジングのバインダーとしての、縦糸ヤーンサイジングにおける、エマルジョンを安定化するための保護コロイドとしての、接着剤としての、ガラスファイバーのコーティングとしての、ブランケットの接着剤としての、研磨紙または食品における、使用。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、酸化したでんぷん、その製品、ならびに酸化したでんぷんの種々の適用例への使用に関する。

【0002】

酸化したでんぷんは、産業の種々の応用例において見られている。一般的な応用例は、たとえば、コーティングまたは表面サイジングの紙業界、接着業界、繊維業界、食品業界において、酸化したでんぷんの使用を含む。

【0003】

酸化したでんぷんの用意は、従前では、アルカリ金属次亜塩素酸塩（比較的安価な酸化剤）での酸化によりなされていた。

20

【0004】

酸化反応を制御する主要な要因は、使用されるアルカリ金属次亜塩素酸塩の量、pH、温度、および触媒として、金属および/または臭化物イオンの使用である。最も重要な反応パラメータの概略が、J. PotzeおよびP. Hiemstraによるでんぷんの論文（第15巻、第217-225頁（1963））に示されている。溶液中の、次亜塩素酸塩の解離および反応混合物内でのラジカルの存在が、反応メカニズムを決定するということが提唱されている。しかし、長年の調査にもかかわらず、でんぷんの次亜塩素酸塩の酸化についての正確なメカニズムは依然として完全に明らかにされていない。

30

【0005】

前述しているように、アルカリ金属次亜塩素酸塩を使用した酸化反応のコースが、反応の間、pHに非常に依存する。この依存性は文献により広く知られている。最も高い反応率は中性のpHのときで、反応率はpHの増加とともに減少する。酸性のpH（<5）では、塩素が形成される（明らかに、工業プロセスでは避けなければならない）。したがって、反応率の観点から、中性pHかその付近での酸化反応がなされることが望ましいことになる。

【0006】

アルカリ金属次亜塩素酸塩でのでんぷんの酸化の間、種々の反応が生じる。これらの反応は、カルボキシルおよびカルボニル基の導入、さらにでんぷん分子の分解にいたる。これら反応のすべてのコース、およびそれらの間のバランスは、得られる、酸化したでんぷんの性質を決定する。それら反応の間のバランス、すなわち、酸化したでんぷんの、カルボキシルおよびカルボニル基の相対的な量、およびでんぷん分子の分解の内容の間のバランスは、それらの順で、酸化反応の間、pHに依存する。ゆえに、酸化したでんぷんの性質は、酸化反応がなされるpHに依存する。

40

【0007】

酸化の間の、でんぷん分子の分解は、酸化したでんぷんの溶液（分散）の粘度を低くする（通常、酸化したでんぷんに望まれている）。分解は、pH9またはそれ以上のアルカリ性pHの場合以上に、約7.5の中性pHで一層生じることがわかった。言い換えると、低粘度の溶液または分散を与える、酸化したでんぷんの最適な収量を得るために、酸化反応は好適に、中性pHで実行される。

50

【0008】

溶液（または分散）の粘度は，酸化したでんぷんの唯一の重要な特性ではない。前記溶液（または分散）の粘度は，ほとんどの目的に対して，やがて変動しないように，またはほとんどないように要求される。溶液（または分散）の粘度は，貯蔵の間，安定でなければならない。

【0009】

カルボキシル基（酸化反応の間，でんぷんに導入される）が，酸化したでんぷんの溶液（または分散）の粘度について所望の安定性を与える。カルボキシル基の数が多いほど，粘性の安定性がよくなる。でんぷんの分解とは対照的に，アルカリ金属次亜塩素酸塩での酸化の間，でんぷんに導入されるカルボキシル基の量は，酸化が中性のpHで達成されるときに少ない。より多くのカルボキシル基が導入されるpHは8.5付近にある。

10

【0010】

なお，非常に多くのカルボキシル基が導入されるように酸化反応の条件を選択したとき，酸化したでんぷんの溶液（または分散）の粘度についての安定性は，でんぷんへのエーテルまたはエステル基の導入により増加する。このような基の例は，ヒドロキシエチル，ヒドロキシプロピル，およびアセチル基を含む。このルートの欠点は，付加的な誘導化ステップ（ここでは有毒な試薬が使用される）が必要となることである。

【0011】

酸化の間，でんぷんに導入されるカルボニル基の数は，酸化したでんぷんの溶液（または分散）の粘度に影響をもたらさない。それはさらに，酸化したでんぷんの溶解（または分散）の色をよりブライニーイエロー（これは通常望ましくない）にする。導入されるカルボニル基の量はまた，酸化反応の間，pHに依存する。中性のpHでは，多くの量のカルボニル基が導入される。より高いpHでは，酸化の間，導入されるカルボニル基は少ない。

20

【0012】

上記から，アルカリ金属次亜塩素酸塩を使用した，従前のでんぷんの酸化反応が実行されるときpHに対する選択が，効率的なでんぷんの酸化と，溶液または分散したときの酸化したでんぷんの粘度の安定性との間の妥協点を構成することは明らかであろう。この妥協点は以下の表1に示されたデータからより明らかになるであろう。

【0013】

【表1】

30

	酸化の間の pH		
	7.0 - 7.5	8.0 - 9.0	9.5 - 10.5
分解	+++	+	++
カルボキシル基	+	+++	++
カルボニル基	+++	++	+

表1において，+の数は，与えられたpHで，特定の反応が生じた程度を示す。

【0014】

従前では，アルカリ金属次亜塩素酸塩を使用するのでんぷんの酸化の間のpHは，（大概は，酸化したでんぷんの所望の粘度に依存して）8.5またはそれ以上に選択される。

40

【0015】

国際特許出願WO-A-97/04167は，製紙の際の表面処理剤として，アミロースタイプのでんぷんの形成を抑圧するために，遺伝工学的に改変したポテトから得られる，アミロペクチンタイプのでんぷんの使用に関する。アミロペクチンタイプのでんぷんは，酸化，酵素処理，酸加水分解，または熱化学変換に従う。開示された酸化工程はpHが9.5で実行された。この文献にしたがって，得られた酸化は，それ自身，製紙の際の表面処理剤として使用することができる。

【0016】

上記したように，酸化したでんぷんの安定性，とくに粘度の安定性の理由のために，酸化

50

処理は通常pHが8.5以上で実施される。しかし、高いpHは反応率に逆に影響を与える。このpHでの酸化処理の実施は、多量の酸化剤が所望の粘度とするために必要となるという結果が生じる。酸化剤が通常アルカリ金属次亜塩素酸塩であるとき、より多くの酸化剤が使用されればされるほど、或る量の塩素が酸化物の中に残るといった危険がより高くなる。塩素の存在は、(公衆の)健康および環境に関し、非常に望ましくない。

【0017】

本発明は上記問題を解決することを目的とする。さらに本発明は、酸化剤が従来技術の処理よりも非常に少なくなるでんぷんの酸化処理を提供することを目的とする。また、本発明の目的は、優れた、粘度および(粘度)安定性のような特性をもつ、酸化したでんぷんが得られる、でんぷん酸化処理を提供することである。

10

【0018】

驚いたことに、上記目的は、特定のタイプのでんぷんを酸化すること、および酸化物をアルカリ処理することにより、達成することができることがわかった。したがって、本発明は、でんぷんの酸化処理(ここで根または塊茎のでんぷんが、でんぷんの乾燥物質に基づいて、少なくとも95重量%からなり、酸化剤により処理され、結果物がアルカリ処理(この処理は、温度が20 50 でpHが10以上で、少なくとも15分、その結果物を保持すること)される)に関する。

【0019】

本発明にしたがったでんぷんの酸化が、わずかな量の酸化剤しか必要としない一方、得られた結果物は、優れた特性、とくに非常に優れた粘度安定性をもつことがわかった。さらに、アルカリ金属次亜塩素酸塩が酸化剤として使用されるとき、従来技術の酸化したでんぷんと比較してきわめてわずかな量の塩素しか結果物に残らないことがわかった。さらにまた、酸化処理が、従来技術の酸化処理の場合よりも、より短い時間で達成できることがわかった。

20

【0020】

上記したように、本発明にしたがって、多量のアミロペクチンを含むでんぷんが酸化される。多くのでんぷんのタイプは、二つのタイプのグルコースポリマーが存在する顆粒物からなる。これらは、アミロース(乾燥物質に基づいて15 35重量パーセント)、およびアミロペクチン(乾燥物質に基づいて65 85重量パーセント)である。アミロースは、でんぷんのタイプに依存して、重合化の平均程度が1000から5000をもつ枝分かれしていない、またはわずかに枝分かれした分子からなる。アミロペクチンは重合化の平均程度が1,000,000またはそれ以上をもつ、非常に大きく、非常に枝分かれした分子からなる。市場において最も重要なでんぷんのタイプは(トウモロコシ(maize)でんぷん、ポテトでんぷん、小麦でんぷんおよびタピオカでんぷん)は15ないし30重量%のアミロースを含む。

30

【0021】

カバネオオムギ、トウモロコシ、アワ、小麦、マイロ、コメおよびもろこしのような穀物タイプでは、多くの、ほぼ全部アミロペクチンからなるでんぷん顆粒がある。乾燥材に基づいた重量割合として計算すると、これらでんぷん割合は、95%以上、通常は98%のアミロペクチンを含む。これら穀物のでんぷん顆粒におけるアミロースの量は、したがって5%以下、通常は2%以下である。上記種々の穀物はまた、ろう(waxy)穀物粒として、そこから分離されたアミロペクチンでんぷん顆粒はろう穀物でんぷんとして参照される。

40

【0022】

種々の穀物の場合とは対照的に、でんぷん顆粒がほとんどアミロペクチンからなる種々の、根および塊茎は自然には知られていない。たとえば、ポテト塊茎から分離されたポテトでんぷん顆粒は通常、約20%のアミロースおよび80%のアミロペクチン(乾燥物質に基づく重量%)を含む。しかし、ここ10年間の継続的な研究により、ポテト塊茎において95重量%以上(乾燥物質に基づく重量%)のアミロペクチンを含むでんぷん顆粒を形成するポテト植物を、遺伝子的な改変により、栽培されるようになった。実質的にアミロペクチンのみを含むポテト塊茎を生産することが容易であることがわかった。

【0023】

50

でんぷん顆粒の形成において異なる酵素が触媒的に活性状態となっている。これらの酵素により、顆粒結合でんぷんシンターゼ (granule-bound starch synthase(GBSS)) はアミロースの形成に関連する。GBSS酵素の存在は、前記GBSS酵素に対し符号化する遺伝子の作用に依存する。これら特定の遺伝子の発現の除去または阻止は、GBSS酵素の生産の防止、または制限をもたらす。これら遺伝子の除去は、ポテト植物材の遺伝的な改変または劣勢の突然変異により実現され得る。その例は、GBSS遺伝子の劣勢突然変異により、でんぷんが実質的にアミロペクチンのみを含む、アミロースのない突然変異ポテト (amf) である。この突然変異技術は、中でも、J. H. M. Hovenkamp-Hermelink等の“ポテトの、アミロースのないでんぷん突然変異の分離” (Solanum tuberosum L.), Theor. Appl. Gent. (1987), 75: 217-221, およびE. Jacobsen等の“アミロースのない (amf) 突然変異の、栽培されたポテト, Solanum Tuberosum L. Euphytica, の育種への導入” (1991), 53: 247-253, に説明されている。

10

【0024】

ポテトのGBSS遺伝子の発現の除去または阻止はまた、いわゆるアンチセンス阻止を使用することにより、可能となる。ポテトの遺伝子的な改変は、R. G. F. Visser等の“アンチセンス構成による、ポテトの顆粒結合でんぷんシンターゼに対する、遺伝子の発現阻止”, Mol. Genet., (1991), 225: 289-296に説明されている。

【0025】

遺伝的な改変を使用することにより、根または塊茎、たとえば、ポテト、ヤム (yam) またはキャッサバ (南アフリカ特許97/4383) (でんぷん顆粒がアミロースがほとんど、またはない) を栽培および作り出すことが可能であることがわかった。ここ参照するように、アミロペクチンポテトでんぷんは、ポテト塊茎から分離され、乾燥物質に基づいて、少なくとも95重量%のアミロペクチンを含むポテトでんぷん顆粒である。

20

【0026】

生産の可能性および特性に関し、一方のアミロペクチンポテトでんぷんと、他方のろう穀物でんぷんとの間に顕著な違いがある。これはとくに、ろうトウモロコシでんぷん (市場的に、最も重要なろう穀物でんぷん) に適用される。ろうトウモロコシでんぷんの生産に対して適した、ろうトウモロコシの栽培は、オランダ、ベルギー、イギリス、ドイツ、ポーランド、スウェーデンおよびデンマークのような、寒くまたは低温気候の国に対し、市場的に実施可能である。しかし、これらの国の気候はポテトの栽培に適している。キャッサバから得られたタピオカでんぷんは、東南アジアおよび南アメリカの領域のような温暖な気候の国で生産され得る。

30

【0027】

アミロペクチンポテトでんぷんおよびアミロペクチンタピオカでんぷんのような根または塊茎の組成および特定は、ろう穀物でんぷんのものとは異なる。アミロペクチンポテトでんぷんは、ろう穀物でんぷんよりも脂質およびたんぱく質の量が少ない。臭気および発泡化 (ろう穀物でんぷん品を使用するとき、脂質および/またはたんぱく質のために、生じる) に関する問題が、対応するアミロペクチンポテトでんぷん品を使用するとき、生じないか、または、ほとんど生じない。ろう穀物でんぷんとは対照的に、アミロペクチンポテトでんぷんは、化学的に結合したリン酸基を含む。その結果、溶解状態の、アミロペクチンポテトでんぷん品は、独特の高分子電解質の性質をもつ。

40

【0028】

本発明にしたがって、酸化されるアミロペクチンは根または塊茎でんぷんである。脂質およびたんぱく質の存在が逆に、酸化反応に影響を与え、酸化したでんぷんが十分な質でないために、副産物が生じる。さらに、脂質およびたんぱく質の存在は、受け入れがたい高AOXレベル (AOXレベルは、酸化したでんぷんが活性炭素と接すると、活性炭素を吸着する材料の量として定義される) のものにする。AOXレベルは、酸化したでんぷんにおいて、塩素のようなハロゲン物質の量を示す。

【0029】

アミロペクチンポテトでんぷんおよびアミロペクチンタピオカでんぷんの酸化は、とくに

50

利点のある酸化したでんぷんに至ることがわかった。

【0030】

でんぷんの酸化は、本発明にしたがって、酸化剤として、アルカリ金属次亜塩素酸塩で行われる。好適には、次亜塩素酸ナトリウムが酸化剤として使用される。アルカリ金属次亜塩素酸塩は比較的安価であり、比較的大きな酸化力をもち、したがって、非常に効果的で、速い酸化工程となる。

【0031】

酸化剤が添加される量は、でんぷん1モル当たりアルカリ金属次亜塩素酸塩が0.001から0.4モルの範囲で、好適には、でんぷん1モル当たり0.0025から0.15モルの範囲で変化してもよい。当業者であれば、アルカリ金属次亜塩素酸塩が制御されて添加されるべきことはわかるであろう。同じ粘度をもつ酸化したでんぷんを用意するために、従来技術のでんぷん酸化工程と比較して、非常にわずかな量の酸化剤で十分であることがは、本発明の利点の一つである。

10

【0032】

好適実施例において、でんぷんの酸化は、pHが6と10の間、より好適には6.5と8.5の間、さらに好適には7と8の間で行われる。優れた特性をもつ酸化したでんぷんを得るために、これら範囲のpHで実行されることにより、非常にわずかな量の酸化剤で十分であることがわかった。上記したように、従前の工程の場合より低いpHで酸化反応が達成できるが、製品は、溶液または分散で用意されるとき、同じ粘度および高められた粘度安定性をもつことは、本発明の利点の一つである。

20

【0033】

pHを所望の値に維持するために、反応混合物に酸、または塩基を添加することは必要となろう。この目的のために、酸および塩基は、それらが、酸化反応に、または酸化したでんぷんに実質的に悪影響を与えないように、選択される。好適には、塩酸または水酸化ナトリウムが使用される。

【0034】

8.5以下のpHで実行されるとき、酸化したでんぷんに対して従来技術の工程に関連した問題が、水中への、顆粒状の酸化したでんぷんの溶解中に、高温で、非常に高いピークの粘度が観測されることである。事実、粘度は、一時的に非常に高くなり、処理がもはや不可能となる。これは、とくに、非常に乾燥した固体濃度で使用されるとき、酸化したでんぷんの望ましくない特性である。驚いたことに、溶解中の粘度ピークの問題が、酸化反応が8.5以下のpHで行われても、本発明にしたがった工程においては、生じないか、許容できる範囲内であることがわかった。

30

【0035】

本発明にしたがって、でんぷんが酸化剤で処理される温度は、好適には、20と50 の間、より好適には25と40 の間に選択される。

【0036】

酸化反応は、水中での、懸濁または溶液反応のように実行されてもよい。好適に、反応は、このことが顆粒状の酸化したでんぷんにいたらしめるように、水中での懸濁反応として実行される。これを達成するために、酸化されるでんぷんは、水1リットル当たり、乾燥でんぷんが0.5と1.5kgの範囲の量で、水中において懸濁される。

40

【0037】

任意であるが、触媒または触媒の組み合わせが、酸化反応において使用されてもよい。適切な触媒は、臭化物、コバルト、鉄、マンガンおよび銅の塩を含む。一つまたは複数の触媒は、アルカリ金属次亜塩素酸塩の量に関して、10重量%以上高くない量で適用される。

【0038】

本発明の重要な態様が、上記酸化反応の反応物がアルカリ処理をされることである。このよりは、その物を、少なくとも15分、20 50 の温度で、10以上高くないpHに維持することである。驚いたことに、アルカリ処理が、酸化したでんぷんの特性、とくに粘度の安定性に非常に有益な効果をもたらすことがわかった。本発明にしたがった酸化したでんぷん

50

が、高温、たとえば80 で、製品の粘度への実質的な変化が観測されることなく、長時間、貯蔵することができる。

【0039】

好適に、アルカリ処理は、少なくとも30分、より好適には少なくとも60分持続する。アルカリ処理の間、臨海的な上限はないが、所望の量以上が水に溶解することを防ぐために、通常6時間以上実行されない。アルカリ処理が実行されるpHは、好適には10.5より高い。さらに好適には、pHは12以下に維持される。これら実施例にしたがって、より高い粘度の安定性が達成されることがわかった。

【0040】

上述したように用意された、酸化したでんぷんの溶液または分散の、上述した粘度の安定性の観点から、本発明もまた、上記開示の方法により得ることのできる酸化したでんぷんに関することは明らかであろう。

【0041】

本発明にしたがったプロセスで用意された、酸化したでんぷんが以下の条件を満たすことがわかった。

$$(I.V.*ZGT)^{-1} \geq X, \text{ および}$$

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

ここで、I.V.は酸化したでんぷんの固有の粘度で、

ZGTは酸化したでんぷんの酸価で、

BU₉₀₋₂₀は、100と500BUの間のBU₉₀₋₂₀となる濃度の、酸化したでんぷんを使用して測定された、90 で20分間保持された後の、酸化したでんぷんのBrabender粘度であり、

BU_{top}は、BU₉₀₋₂₀と同じ濃度で測定された、酸化したでんぷんのピークBrabender粘度であり、

Xは0.015、好適には0.017、より好適には0.019で、

Yは17、好適には13、より好適には10である。

【0042】

本発明にしたがって、固有の粘度はdl/gで表され、公知の方法で、たとえば、H. W. Leachにより、Cereal Chemistry, 第40巻, 第595頁(1963)に記述されているように、溶媒として、水中に1Mの水酸化ナトリウム溶液と、Ubbelohde粘度計を使用して、決定されてもよい。

【0043】

酸価(ZGT)は、酸化したでんぷんに存在するカルボキシル基の数を示す。それは、8.6のpHを得るために、乾燥でんぷんの単位グラム当たりに必要なNaOHの等価量 μg (μg eq/g ds)として定義される。ZGTは化学滴定的に決定される。でんぷんは、塩酸で酸性にされ、0.1M NaOHを使用して、pHが8.6に滴定される。

【0044】

BU_{top}およびBU₉₀₋₂₀を測定するために、Brabenderビスコグラフが粘度曲線を記録すべく使用される。Brabender粘度はBrabender単位(BU)で表示される。二つのパラメータを測定するために、本発明にしたがって使用されるプログラムは、5ないし40重量%の乾燥でんぷんからなる、酸化したでんぷん和水との懸濁液を使用して、1.5 /minの温度勾配、75rpmの回転、および250cmgのトルクからなる。懸濁液は、室温から90 に加熱され、20分間その温度に維持される。こうして得られたピーク粘度がBU_{top}である。90 で20分経過後に測定された粘度がBU₉₀₋₂₀である。懸濁液中の酸化したでんぷんの濃度は、酸化中に使用される、アルカリ金属次亜塩素酸塩の量に依存する。その濃度は、BU₉₀₋₂₀が100から500BUの範囲で得られるように調節されるべきである。もちろん、測定するBU_{top}の濃度と、BU₉₀₋₂₀の濃度とは等しい。

【0045】

本発明は、紙、接着剤、繊維および食品産業への酸化したでんぷんの使用に関する。

【0046】

紙産業において、酸化したでんぷんが、1903年以来、コーティングバインダーとして使用

10

20

30

40

50

されてきた。紙をコーティングする主要な目的は、その印刷適用性を改良することである。コーティングの最も重要な要素(カラーコーティングとしても参照される)は、酸化チタニウム、炭酸カルシウムなどのような顔料、乳液、でんぷん、PVOH、たんぱく質などのようなバインダー、および水である。

【0047】

コートした紙の質を改良するために、およびコーティング後の紙を乾燥するためのエネルギーの浪費を減少するために、紙の業界では、カラーコーティングの、乾燥固形含有量が増加している。ミュニッヒの第18回PTSコーティングシンポジウム(1997)の発表において、P. H. BrouwerおよびB. C. A. ter Veerは、酸化したでんぷんのような低粘性の でんぷんがこのような高乾燥固体コーティングにおいて優れたバインダーであることを示した。

10

【0048】

高乾燥固体コーティングを得るために、酸化したでんぷんは、高い濃度(40%に達する)で料理されなければならない、そしてその濃度で貯蔵されなければならない。これは、でんぷん溶液の貯蔵が、高温(約80)の状態にあることを意味する。上述したように、酸化したでんぷんは、高温でも、優れた粘度の安定性をもつ。このことは、それらを、紙コーティングのバインダーとしての使用に際して、非常に適したものにす。

【0049】

紙業界における酸化したでんぷんの他の応用例は、表面サイジングに関し、とくに高でんぷんの場合である。表面サイジングにおいて、でんぷん溶液が紙に適用される。でんぷん溶液の濃度は一般的に、2と20%との間、好適には、5と12%の間にある。

20

【0050】

比較的低量のアルカリ金属次亜塩素酸塩で酸化したでんぷんは、比較的粘度の高いでんぷんであり、比較的カルボキシル基の少ないものである。従来技術にしたがって生産されたでんぷんは、表面サイジングに使用する低濃度でさえも、粘度が安定しないでんぷん溶液を与える。粘度の安定性は、したがって、化学的手段により、たとえば、アセチルまたはヒドロキシ アルキル置換による、でんぷんの置換により、導入されなければならない。本発明にしたがって用意された酸化したでんぷんは、十分に安定した粘度をもつ溶液を与えるためにこのような変更を必要としない。したがって、本酸化したでんぷんは、ポリビニル・アルコール、グアー、アルジネート、カルボキシメチルセルロース、またはヒドロキシエチルセルロースのような粘性のある親水コロイドを置き換えるために、非常に適している。

30

【0051】

本酸化したでんぷんが適したものであるとわかった他の応用例は、添加剤である。本酸化したでんぷんは、多層の紙または(カード)ボードを形成するために、二層以上の紙を互いに接着するために使用することができる。また、アルミホイルを紙に付着するのに、本発明にしたがった、酸化したでんぷんの使用が適している。さらに、本酸化したでんぷんは、紙スナック接着剤および壁紙接着剤の要素として使用することができ、改良された結合でんぷんを与える接着剤になる。さらにまた、紙またはテープは、切手または封筒を作るために、本酸化したでんぷんで接着することができる。研磨紙または研磨リネンにおいて、本酸化したでんぷんは、砂のような研磨粒子を紙またはリネンに接着するために使用することができる。さらに、本酸化したでんぷんは、種子または肥料用の接着剤として使用することができる。

40

【0052】

さらに、他の応用例は、エマルジョン、とくにポリビニルアセテートエマルジョンのような、接着産業において使用されるエマルジョンの安定化に関する。本発明にしたがった、酸化したでんぷんが、所望の安定性を与えるための保護コロイドとして使用してもよい。

【0053】

繊維産業において、本酸化したでんぷんは、縦糸ヤーンのりづけ(sizing)により、織り動作または織り効率を改良するために使用することができる。このことは、織り動作中、

50

縦糸ヤーンの磨耗抵抗を改良し、縦糸エンドの切断を減らす。本酸化したでんぷんはさらに、織物にスムーズやこし与えるために、仕上げ剤として適用することができる。ガラスファイバー（織物および不織物）のコーティングのためにも使用できる。さらに、繊維プリント業界において、プランケット接着剤としても使用できる。

【0054】

食品業界において、アラビアゴムが、たとえば菓子工場において、本発明にしたがった酸化した、でんぷんにより置き換えられ得る。本酸化したでんぷんの優れた安定性は、よりクリアーな食品への適用を可能にした。

【0055】

当業者であれば、上記挙げた応用例が広範囲であることを意図するのではなく、本酸化したでんぷんのより多くの応用例が考え得ることは明らかである。實際上、本製品は、酸化したでんぷんが従前に使用された応用例にも使用できる。

10

【0056】

本発明は、限定するわけではないが以下の例により明らかになるう。

【0057】

例 1

3.285kgのアミロペクチンポテトでんぷん（乾燥材2.83kg）が3.98kgの水に懸濁された。懸濁液の温度は、35 に上昇。146.5g/リットルの活性塩素を含む、240mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液が添加された。酸化中、pHは4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により、7.5に維持された。反応が完了したとき、すなわちヨウ化カリウムでんぷん紙で塩素が検出されなかったとき、4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により、pHが10.5に増加した。2時間のアルカリ後処理のあと、7mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液が、脱色のために添加され、続いて2分後2gの重硫酸ナトリウムが添加された。反応混合物は、10N H₂SO₄の添加により、pH5.0に中性化され、その結果生成物は乾燥前に脱水され、洗浄された。

20

【0058】

例 2

3.285kgのアミロペクチンポテトでんぷん（乾燥材2.83kg）が3.98kgの水に懸濁された。懸濁液の温度は、35 に上昇。146.5g/リットルの活性塩素を含む、240mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液が添加された。酸化中、pHは4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により、7.5に維持された。反応が完了したとき、すなわちヨウ化カリウムでんぷん紙で塩素が検出されなかったとき、反応混合物は、10N H₂SO₄の添加により、pH5.0に中性化され、その結果生成物は乾燥前に脱水され、洗浄された。

30

【0059】

例 3

3.285kgのアミロペクチンポテトでんぷん（乾燥材2.83kg）が3.98kgの水に懸濁された。懸濁液の温度は、35 に上昇。146.5g/リットルの活性塩素を含む、240mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液が添加された。酸化中、pHは4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により、7.5に維持された。反応が完了したとき、すなわちヨウ化カリウムでんぷん紙で塩素が検出されなかったとき、4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により、pHは11.5に増加した。2時間のアルカリ後処理のあと、7mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液が、脱色のために添加され、続いて2分後2gの重硫酸ナトリウムが添加された。反応混合物は、10N H₂SO₄の添加により、pH5.0に中性化され、生成物が乾燥前に脱水され、洗浄された。

40

【0060】

例 4 WO97/04167の例2との比較

1.525kgのアミロペクチンポテトでんぷん（乾燥材1.30kg）が1.798kgの水に懸濁された。懸濁液の温度は、35 に上昇。pHは4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により、pH9.5に増加。146.5k/リットルの活性塩素を含む、225mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液が添加された。酸化中、pHは4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により、9.5に維持された。反応が完了したとき、すなわちヨウ化カリウムでんぷん紙で塩素が検出されなかったと

50

き，反応混合物は，6N HClの添加により，pH5.0に中性化され，生成物が乾燥前に脱水され，洗浄された。

【 0 0 6 1 】

例 5

1.525kgのアミロペクチンポテトでんぷん（乾燥材1.30kg）が1.798kgの水に懸濁された。懸濁液の温度は，35 に上昇。pHは4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により，pH9.5に増加。146.5g/リットルの活性塩素を含む，225mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液が添加された。酸化中，pHは4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により，9.5に維持された。反応が完了したとき，すなわちヨウ化カリウムでんぷん紙で塩素が検出されなかったとき，4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により，pHは10.5に増加した。2時間のアルカリ後処理のあと，5mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液が，脱色のために添加され，続いて2分後2gの重硫酸ナトリウムが添加された。反応混合物は，6N HClの添加により，pH5.0に中性化され，生成物が乾燥前に脱水され，洗浄された。

10

【 0 0 6 2 】

例 6 WO97/04167の例 1 との比較

1.537kgの通常のポテトでんぷん（乾燥材1.30kg）が1.785の水に懸濁された。懸濁液の温度は，35 に上昇。pHは4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により，pH9.5に増加。146.5g/リットルの活性塩素を含む，476mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液が添加された。酸化中，pHは4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により，9.5に維持された。反応が完了したとき，すなわちヨウ化カリウムでんぷん紙で塩素が検出されなかったとき，反応混合物は，6N HClの添加により，pH5.0に中性化され，生成物が乾燥前に脱水され，洗浄された。

20

【 0 0 6 3 】

例 7

1.525kgの通常のポテトでんぷん（乾燥材1.30kg）が1.785kgの水に懸濁された。懸濁液の温度は，35 に上昇。pHは4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により，pH9.5に増加。146.5g/リットルの活性塩素を含む，476mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液が添加された。酸化中，pHは4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により，9.5に維持された。反応が完了したとき，すなわちヨウ化カリウムでんぷん紙で塩素が検出されなかったとき，4.4重量%の水酸化ナトリウム溶液の添加により，pHは10.5に増加した。2時間のアルカリ後処理のあと，5mlの次亜塩素酸ナトリウム溶液が，脱色のために添加され，続いて2分後2gの重硫酸ナトリウムが添加された。反応混合物は，6N HClの添加により，pH5.0に中性化され，生成物が乾燥前に脱水され，洗浄された。

30

【 0 0 6 4 】

例 8

酸化したでんぷん誘導体は，30%（乾燥材）で沸騰水浴において，高速攪拌により（600 1200rpm）溶解された。30分後，溶液は，80 で保存され，粘度は，0，1，3，および20時間後測定された。種々の酸化したでんぷんの結果は表 2 に示されている。

【 0 0 6 5 】

【表 2】

40

例番号の酸化したでんぷん	1	2	3	4	5	6	7
でんぷん	APS	APS	APS	APS	APS	PS	PS
Cl ₂ /kg でんぷんの量 (g)	10	10	10	20.4	20.4	43.3	43.3
酸化中の pH	7.5	7.5	7.5	9.5	9.5	9.5	9.5
アルカリ後処理	yes*	no	yes@	no	yes*	no	yes*
Brookfield 粘度 (30%, 80°C, 30rpm)							
0 時間	95	510	98	106	91	53	51
1 時間	102	370	100	108	94	57	51
3 時間	102	250	102	103	94	56	48
20 時間	94	68	92	75	75	37	35
pH (20 時間)	5.9	4.4	5.6	5.9	5.8	5.5	5.4
粘度 20 時間/0 時間	0.99	0.18	0.94	0.71	0.82	0.70	0.69

*2時間, pH10.5

@1時間, pH11.5

APS = アミロペクチンポテトでんぷん

PS = 通常のポテトでんぷん

表 2 のデータから, 例1および3にしたがって用意されたでんぷんが80 で優れた粘度安定性を示したことがわかる。

【 0 0 6 6 】

例 9

Brabender 粘度曲線は次の温度プログラムをもって, 30重量% (乾燥材) において測定された。30 で開始し, 90 に加熱し, 90 で20分維持し, 30 (1.5 /分) に冷却した。種々のでんぷんの, 90 で20分経過後のピーク粘度および粘度 (Brabender 単位, BU) は表 2 に示されている。また, 90 で2分経過後, ピーク粘度を粘度で割ったものとして定義される, ピーク降伏比は表 3 に示されている。

【 0 0 6 7 】

【表 3】

例番号の酸化したでんぷん	1	2	3	4	5	6	7
でんぷん	APS	APS	APS	APS	APS	PS	PS
Cl ₂ /kg でんぷんの量 (g)	10	10	10	20.4	20.4	43.3	43.3
酸化中の pH	7.5	7.5	7.5	9.5	9.5	9.5	9.5
アルカリ後処理	yes*	no	yes@	no	yes*	no	yes*
Brabender 粘度 (30 重量%, 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

*2時間, pH10.5

@1時間, pH11.5

30%でBrabenderでの測定のための高いピーク粘度

APS = アミロペクチンポテトでんぷん

PS = 通常のポテトでんぷん

例1および3にしたがって用意された生成物は5よりも小さいピーク降伏比を示したことが

わかるであろう。

【 0 0 6 8 】

例 1 0

酸化したでんぷんの誘導体は、それらの固有粘度と酸価に対して分析された。固有粘度は、溶媒を1M NaOHとし、Ubbelohde粘度計を使用して決定された。酸価は、塩酸を使用して、でんぷんを酸性にし、そして0.1M NaOHを使用して、pH8.6に滴定することにより、滴定適に決定された。

種々の酸化したでんぷんに対する結果は表 4 に示されている。

【 0 0 6 9 】

【表 4】

例番号の酸化したでんぷん	1	2	3	4	5	6	7
でんぷん	APS	APS	APS	APS	APS	PS	PS
Cl ₂ /kg でんぷんの量(g)	10	10	10	20.4	20.4	43.3	43.3
酸化中の pH	7.5	7.5	7.5	9.5	9.5	9.5	9.5
アルカリ後処理	yes*	no	yes@	no	yes*	no	yes*
分析結果							
IV (g/dl)	0.40	0.39	0.40	0.39	0.40	0.35	0.28
ZGT (μg eg/g ds)	113	115	113	179	175	324	312
(IV*ZGT) ⁻¹	0.022	0.022	0.022	0.014	0.014	0.009	0.011

*2時間，pH10.5

@1時間，pH11.5

APS = アミロペクチンポテトでんぷん

PS = 通常のポテトでんぷん

【 0 0 7 0 】

例 1 1

例1にしたがって用意された、酸化したアミロペクチンでんぷんは、カルボキシメチルセルロース (CMC) と比較して、トップコートを含む木材においてテストされた。コーティング配合は、表 5 に示されている。コーティングカラーは、それらの乾燥物質 (CEM lab wave9000)、pH、高せん断粘度 (Hercules)、15秒間0.5および1.5パー (bar) での保水 (AAGWR)、およびEklund Capillary Viscometer (ECV) により形成された粘度に対して分析された。

【 0 0 7 1 】

【表 5】

10

20

30

コーティング配合番号	I	II	
プレミナー番号 (ECC)	50	50	部
Hydrocarb 90 (Omya)	50	50	部
DOW 935	12	12	部
Nopcote 104	0.9	0.9	部
酸化したでんぷん		1.4	部
CMC (Finnfix FF 30)	0.7		部
分析：			
乾燥物質	65.7	66.1	%
pH	8.8	8.8	
Brookfield 粘度 10rpm	7600	4000	mPas
Brookfield 粘度 100rpm	1320	840	mPas
高せん断粘度 100rpm	191	162	mPas
高せん断粘度 1000rpm	72.6	84.9	mPas
AAGWR 0.5bar 15"	35.5	25.88	g/m ²
AAGWR 1.5bar 15"	53.75	36.25	g/m ²
ECV 100000	120	89	mPas
ECV 700000	37	47	mPas

10

20

レオロジー的な結果は、酸化したアミロペクチンで、CMCの2または1の置き換えが脱水行為中に、ドラマチックな変化なく、可能であることを示す。

【 0 0 7 2 】

例 1 2

例 1 にしたがって用意された、酸化したアミロペクチンでんぷんは、インクジェット印刷紙用で、市販の酸化し、安定化したでんぷんとの比較のため、表面サイジングにおいてテストされた。インクジェット紙は、それらのシート重量 (Tappi T 140)、でんぷん量 (Bohringer 法)、輝度 (Tappi T 452)、気孔率 (ISO 5636-5)、HPインクジェット印刷適応性テスト (HP Paper Acceptance Criteria 3.4)、破裂強度 (Tappi T 414)、スチフネス (Tappi T 535)、引裂強度 (Tappi T 414)、凝集力 (Tappi 506-wd-83/UM 584)、Cobbテスト (NEN3291)、密度インクジェットカラー (マクベス濃度計)、デンソンワックステスト (Tappi T 459 SU-65) および IGT ピック強度 (Tappi T 514) に対して分析された。結果は表 6 に示されている。

30

【 0 0 7 3 】

【 表 6 】

表面サイジング配合番号	通常のでんぷん	アミロペクチン	
密度インクジェットカラー			
黒	0.83	0.93	
黄	1.05	1.09	
深紅	1.02	1.09	
青	1.31	1.32	
凝集力	290	366	J/m ²
スチフネス	0.43	0.43	mN/m
気孔	20.5	25.5	s/100ml
シート重量	79.3	79.4	g/m ²
引裂強度	526	492	mN
でんぷん含量	38	34	mg/g
ブリード	許容可	許容可	
デンソンワックステスト	16	16	
Cobb 60	19.1	17.3	g/m ²
破裂	171.3	156.2	kPa
白色度	87.32	86.68	
白色度 (UV)	99.96	98.37	

10

20

酸化したアミロペクチンでんぷんでの表面サイジングは、よりよいインクジェット印刷適応性、より高い引裂強度、より低い気孔、およびより低いCobb 60値をもたらした。これらすべての特性は低量でんぷんの紙で得られた。

フロントページの続き

- (74)代理人 100142929
弁理士 井上 隆一
- (74)代理人 100114340
弁理士 大関 雅人
- (72)発明者 テル・ベール, ベレンド・コルネリス・アレント
オランダ国ツイドラレン, エヌ・エル - 9 4 7 1 ペー・ヴェー, ベルケンヴェグ 2 4
- (72)発明者 ブロウヴァー, ピエテル・フベルト
オランダ国ベーンダム, エヌ・エル - 9 6 4 2 カー・エス, ヴェステレエムス 2 6
- (72)発明者 ヴィーレマ, トーマス・アルベルト
オランダ国グロニンゲン, エヌ・エル - 9 7 1 7 ゲー・エル, セルヴェーデルストラット 4 8
- (72)発明者 ケッセルマンズ, ロナルド・ペーテル・ヴィルヘルムス
オランダ国アンネン, エヌ・エル - 9 4 6 8 ハー・カー, クロムカムベン 1 1

審査官 守安 智

- (56)参考文献 特開平 0 6 - 2 7 9 5 0 4 (J P , A)
特開平 0 1 - 3 1 3 5 0 1 (J P , A)
特表平 0 6 - 5 0 7 0 6 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)
C08B 31/18
C08B 35/08