(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4201865号
(P4201865)
(45)発行日　平成20年12月24日(2008.12.24)　(24)登録日　平成20年10月17日(2008.10.17)

(51)Int.Cl.　F I
C08B 30/00 (2006.01)　C08B 30/00

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平10-13793
(22)出願日　平成10年1月27日(1998.1.27)
(65)公開番号　特開平11-209402
(43)公開日　平成11年8月3日(1999.8.3)
審査請求日　平成17年1月25日(2005.1.25)

(73)特許権者　000108454
ソマール株式会社
東京都中央区銀座４丁目１１番２号
(74)代理人　100071825
弁理士　阿形　明
(74)代理人　100095153
弁理士　水口　崇敏
(72)発明者　黒瀬　茂
東京都中央区銀座四丁目１１番２号　ソマール株式会社内
(72)発明者　吉沢　慎二
東京都中央区銀座四丁目１１番２号　ソマール株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高粘度タピオカデンプン糊状体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
タピオカデンプンの水溶液又は水性スラリーに対し、タピオカデンプンの重量に基づき、テトラハロゲン化スルホラン１００～２０００ｐｐｍを添加したのち、加熱して糊化させることを特徴とする高粘度タピオカデンプン糊状体の製造方法。
【請求項２】
テトラハロゲン化スルホランが、３，３，４，４‐テトラクロロテトラヒドロチオフェン‐１，１‐ジオキシドである請求項１記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、のりや紙用塗工液などに用いるのに適した高粘度タピオカデンプン糊状体に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
従来、タピオカデンプン糊状体は、のり、培養培地、壁材及び紙などの内添剤として、あるいは紙用塗工液など、広い分野において用いられているが、このように、のり、壁材及び紙などの内添剤として、あるいは紙用塗工液などにタピオカデンプンを使用する場合には、タピオカデンプン糊状体の粘度を向上させるために、通常グアガム、キサンタンガムなどの増粘剤が配合される。

【０００３】
しかしながら、多くの場合、タピオカデンプンには、土壌菌が付着しており、この土壌菌の中の特にアミラーゼ活性を有する菌、例えばバチルス（Ｂａｃｉｌｌｕｓ）、クロモバクテリウム（Ｃｈｒｏｍｏｂａｃｔｅｒｉｕｍ）、シトファーガ（Ｃｙｔｏｐｈａｇａ）、フラボバクテリウム（Ｆｌａｖｏｂａｃｔｅｒｉｕｍ）、ミクロコッカス（Ｍｉｃｒｏｃｏｃｃｕｓ）、シュードモナス（Ｐｓｅｕｄｏｍｏｎａｓ）、ストレプトコッカス（Ｓｔｒｅｐｔｏｃｏｃｃｕｓ）、ミクロモノスプラ（Ｍｉｃｒｏｍｏｎｏｓｐｒａ）、ノカルジア（Ｎｏｃａｒｄｉａ）、ストレプトマイセス（Ｓｔｒｅｐｔｏｍｙｃｅｓ）、クロストリジウム（Ｃｌｏｓｔｒｉｄｉｕｍ）、バクテロイデス（Ｂａｃｔｅｒｏｉｄｅｓ）、スクシニモナス（Ｓｕｃｃｉｎｉｍｏｎａｓ）、セレノモナス（Ｓｅｌｅｎｏｍｏｎａｓ）、エンテロバクター（Ｅｎｔｅｒｏｂａｃｔｅｒ）、アスペルギルス（Ａｓｐｅｒｇｉｌｌｕｓ）、リコプス（Ｒｈｉｃｏｐｕｓ）、エンドムセス（Ｅｎｄｏｍｕｃｅｓ）属などに属する菌の繁殖によって、糊状体の粘度が低下するという欠点があった。

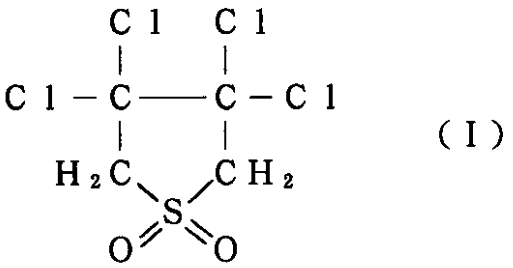
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、このようなタピオカデンプン糊状体の粘度低下を防止し、むしろその粘度を増大したものを製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、タピオカデンプン糊状体の粘度低下防止について鋭意研究を重ねた結果、ある種の化合物を添加するとタピオカデンプン糊状体の粘度低下を防止するどころかむしろ粘度が増大することを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【０００６】
すなわち、本発明は、タピオカデンプンの水溶液又は水性スラリーに対し、タピオカデンプンの重量に基づき、テトラハロゲン化スルホラン１００～２０００ｐｐｍを添加したのち、加熱して糊化させることを特徴とする高粘度タピオカデンプン糊状体の製造方法を提供するものである。

【０００７】
【発明の実施の形態】
本発明方法において用いられるテトラハロゲン化スルホランの中で特に好ましいのは、構造式

【化１】



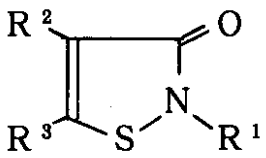
（Ｉ）

で表わされる３，３，４，４‐テトラクロロテトラヒドロチオフェン‐１，１‐ジオキシドである。

【０００８】
この化合物は、所望により、他の抗菌活性成分、例えばイソチアゾロン化合物又はその錯化合物、有機ハロゲン化ニトロ系化合物、有機ハロゲン化シアノ系化合物、ハロゲン化酢酸エステル系化合物など、工業用殺菌剤として一般的に用いられているものと組み合わせて用いることもできる。

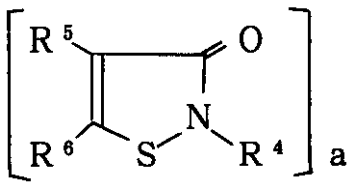
【０００９】
上記イソチアゾロン系化合物としては、例えば一般式

【化２】



（ＩＩ）

（式中のＲ[1]は水素原子又は置換若しくは非置換の一価炭化水素基、Ｒ[2]及び　Ｒ[3]は、それぞれ水素原子又はハロゲン原子であり、それらはたがいに同一であってもよいし、異なっていてもよい）
で表わされる化合物が、また、イソチアゾロン錯化合物としては、例えば一般式
【化３】



（ＩＩＩ）

（式中のＲ[4]は水素原子又は置換若しくは非置換の一価炭化水素基、Ｒ[5]及びＲ[6]は、それぞれ水素原子又はハロゲン原子であり、それらはたがいに同一であってもよいし、異なっていてもよく、Ｍは金属カチオン又はアンモニウムイオン、Ｘは錯化合物を形成するアニオン、ａは１又は２、ｂはアニオンＸがカチオンＭの原子価を満たす数である）
で表わされる化合物が用いられる。
【００１０】
前記一般式（ＩＩ）及び（ＩＩＩ）において、Ｒ[1]及びＲ[4]のうちの非置換の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などの炭素数１～１８のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などの炭素数５～１８のシクロアルキル基などが挙げられる。置換炭化水素基としては、これらの炭化水素基に適当な置換基、例えば塩素原子や臭素原子のようなハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシル基などが導入されたものを挙げることができる。また、Ｒ[2]、Ｒ[3]、Ｒ[5]及びＲ[6]のうちのハロゲン原子としては、例えば塩素原子及び臭素原子が好ましく挙げられる。Ｒ[2]とＲ[3]、Ｒ[5]とＲ[6]は、それぞれたがいに同一であってもよいし、異なっていてもよいが、特に、Ｒ[2]が水素原子で、Ｒ[3]が塩素原子、Ｒ[5]が水素原子で、Ｒ[6]が塩素原子であるものが、防菌効果が高いので好ましい。
【００１１】
さらに、一般式（ＩＩＩ）におけるMX_bの例としては、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸亜鉛、塩化銅、臭化銅、硝酸銅、塩化ニッケル、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化鉄、塩化マンガン、塩化ナトリウム、塩化バリウム、塩化アンモニウムなどが挙げられるが、この中の硝酸マグネシウムおよび塩化カルシウムが好適である。
【００１２】
一般式（ＩＩ）で表わされるイソチアゾロン化合物及び一般式（ＩＩＩ）で表わされるイソチアゾロン錯化合物としては、例えば、２－メチル－３－イソチアゾロン、２－プロピル－３－イソチアゾロン、２－オクチル－３－イソチアゾロン、４－クロロ－２－メチル－３－イソチアゾロン、５－クロロ－２－メチル－３－イソチアゾロン、４－ブロモ－２－メチル－３－イソチアゾロン、４，５－ジクロロ－２－メチル－３－イソチアゾロン、４，５－ジブロモ－２－メチル－３－イソチアゾロン、４，５－ジクロロ－２－オクチル

－３－イソチアゾロン、４，５－ジブロモ－２－オクチル－３－イソチアゾロン及びその錯化合物を挙げることができるが、これらの中で、特に５－クロロ－２－メチル－３－イソチアゾロン及び５－クロロ－２－メチル－３－イソチアゾロンマグネシウムナイトレートが防菌性、殺菌性が優れているし、４，５－ジクロロ－２－オクチル－３－イソチアゾロンが防かび性が優れているので好ましい。

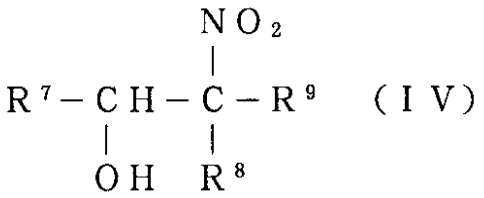
【００１３】

本発明においては、このイソチアゾロン化合物やイソチアゾロン錯化合物は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。２種以上を組み合わせて用いる場合には、例えば、イソチアゾロン化合物の場合、５－クロロ－２－メチル－３－イソチアゾロンと２－メチル－３－イソチアゾロンとの重量比１５：１ないし１：１の混合物が、イソチアゾロン錯化合物の場合、５－クロロ－２－メチル－３－イソチアゾロンマグネシウムナイトレートと２－メチル－３－イソチアゾロンマグネシウムナイトレートとの重量比５：１ないし１：１の混合物が、殺バクテリア性及び殺かび性が優れているので好ましい。

【００１４】

前記有機ハロゲン化ニトロ系化合物としては、例えば一般式

【化４】



（ＩＶ）

（式中のR^7は水素原子又は低級アルキル基、R^8及びR^9は、それぞれハロゲン原子又はヒドロキシアルキル基であり、それらはたがいに同一であってもよいし、異なっていてもよいが、少なくとも一方はハロゲン原子である）

で表わされる化合物が用いられる。

【００１５】

前記一般式（ＩＶ）において、R^7のうちの低級アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。また、R^8及びR^9のハロゲン原子としては、例えば塩素原子及び臭素原子などが、ヒドロキシアルキル基としては、例えばヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシオクチル基などが挙げられる。

【００１６】

前記一般式（ＩＶ）で表わされる有機ハロゲン化ニトロ系化合物の中では、特に、R^7が水素原子又はメチル基、R^8及びR^9の少なくとも１つが臭素原子で、残りが水素原子又は炭素数１～４のヒドロキシアルキル基のブロモニトロ系化合物が好ましい。このようなブロモニトロ系化合物としては、例えば、２，２－ジブロモ－２－ニトロエタノール、２，２－ジブロモ－２－ニトロ－１－メチルエタノール、２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール、１，１－ジブロモ－１－ニトロ－２－プロパノール、３－ブロモ－３－ニトロ－２，４－ペンタンジオール、２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－ブタンジオールなどを挙げることができる。これらの中で２，２－ジブロモ－２－ニトロエタノール、２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－プロパンジオール及び３－ブロモ－３－ニトロ－２，４－ペンタンジオールが好ましく、特に２，２－ジブロモ－２－ニトロエタノール及び２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－プロパンジオールは殺バクテリア性及び防菌性が優れているので好ましい。

【００１７】

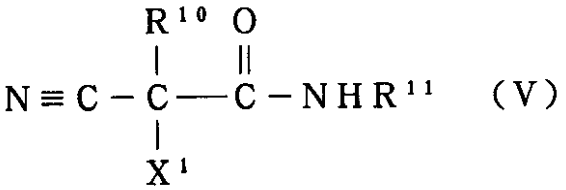
この有機ハロゲン化ニトロ系化合物において、前記一般式（ＩＶ）で表わされる化合物以外の化合物の例としては、１，１－ジブロモ－１－ニトロ－２－アセトキシエタン、１，

１－ジブロモ－１－ニトロ－２－アセトキシプロパン、２－ブロモ－２－ニトロ－１，３－ジアセトキシプロパン、トリブロモニトロメタン、β－ブロモ－β－ニトロスチレン、５－ブロモ－５－ニトロ－１，３－ジオキサン、５－ブロモ－２－メチル－５－ニトロ－１，３－ジオキサンなどが挙げられる。

【００１８】

前記有機ハロゲン化シアノ系化合物としては、例えば一般式

【化５】



（式中のR^{10}は水素原子、ハロゲン原子又は低級アルキル基、R^{11}は水素原子又は低級アルキル基、X^1はハロゲン原子である）

で表わされる化合物が用いられる。

【００１９】

前記一般式（Ｖ）において、R^{10}のうちのハロゲン原子としては、例えば塩素原子や臭素原子などが挙げられ、低級アルキル基としては、例えばメチル基やエチル基などが挙げられる。また、R^{11}のうちの低級アルキル基としては、例えばメチル基やエチル基などが挙げられる。一方、X^1のハロゲン原子としては、例えば塩素原子及び臭素原子などが挙げられる。この一般式（Ｖ）としては、R^{10}及びX^1が共に臭素原子であり、かつ、R^{11}が水素原子である２，２－ジブロモ－３－ニトリロプロピオンアミドが殺バクテリア性に優れるので好ましく、２－クロロ－３－ニトリロプロピオンアミド、２－ブロモ－３－ニトリロプロピオンアミド、２，２－ジクロロ－３－ニトリロプロピオンアミド、Ｎ－メチル－２，２－ジブロモ－３－ニトリロプロピオンアミドなどが挙げられる。

【００２０】

前記ハロゲン化酢酸エステル系化合物としては、例えば、１，２－ビス（ブロモアセトキシ）エタン、１，２－ビス（ブロモアセトキシ）プロパン、１，４－ビス（ブロモアセトキシ）－２－ブテン、１，２，３－トリス（ブロモアセトキシ）プロパンなどが挙げられ、中でも特に、１，４－ビス（ブロモアセトキシ）－２－ブテンは殺バクテリア及び殺かび性が優れるという点で好ましい。

【００２１】

本発明方法においては、例えばテトラハロゲン化スルホラン及び所望により用いられる他の抗菌活性成分を、水や親水性有機溶剤に均一に溶解させる。上記親水性有機溶剤としては、例えばアルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤などが挙げられ、なかでもアルキレングリコール、ジアルキレングリコール、ジアルキレングリコールモノアルキルエーテルなどのグリコール系溶剤が好ましく、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル及びジプロピレングリコールが好ましい。これらの親水性有機溶剤は単独で用いてもよいし、２種以上を混合して用いてもよく、また水と混合して用いてもよい。

【００２２】

このようにして調製したテトラハロゲン化スルホランの溶液又は分散液をタピオカデンプン溶液に添加する。このタピオカデンプン水溶液は、これまでデンプンのりや紙塗工液の調製に際して用いられたものの中から任意に選ぶことができる。

【００２３】

このようなものとしては、例えば濃度５～１０重量％のタピオカデンプン水溶液やさらに

高濃度のタピオカデンプン水性スラリーがある。この水溶液又は水性スラリーには所望に応じ安定剤、分散剤、着色剤、香料など慣用されている添加剤を含有させてもよい。

【００２４】

テトラハロゲン化スルホランは、タピオカデンプンの重量に基づき１００～２０００ｐｐｍ、好ましくは２００～１０００ｐｐｍの割合で添加する必要がある。この量が１００ｐｐｍ未満では、十分な増粘効果が得られないし、２０００ｐｐｍを超える量になると、得られるタピオカデンプン糊状体の使用目的に対して悪影響を与えるようになる。

【００２５】

本発明方法においては、単にタピオカデンプンの水溶液又は水性スラリーにテトラハロゲン化スルホランを添加しただけでは、増粘効果は奏されない。この水溶液又は水性スラリーを加熱して糊化することが必要である。この糊化は、通常のタピオカデンプンのりを製造する場合と同様、８０～１００℃において、十分な粘稠性を示すまで、例えば３０～１２０分間加熱処理することによって行われる。

【００２６】

このようにして、従来のタピオカデンプンのりでは得られないような高粘度で、かつ長期間にわたり粘度低下を示さないタピオカデンプン糊状体を得ることができる。

【００２７】

【発明の効果】

本発明増粘剤は、タピオカデンプンを配合してなるのりや紙用塗工液などに適用することにより、その粘度を増大させ、粘度低下を防止することができる。

【００２８】

【実施例】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

【００２９】

実施例

３，３，４，４‐テトラクロロテトラヒドロチオフェン‐１，１‐ジオキシド９重量部とジエチレングリコールモノメチルエーテル９１重量部を均一に混合して増粘剤を調製した。

次に、６．５重量％含有タピオカデンプンスラリーに、上記増粘剤を、タピオカデンプンに対し、３，３，４，４‐テトラクロロテトラヒドロチオフェン‐１，１‐ジオキシドが２００重量ｐｐｍ及び１０００重量ｐｐｍになるように添加し、９０℃で９０分間、加熱撹拌してタピオカデンプン糊状体を調製し、このものの３０℃における粘度を回転粘度計（Ｂ型）により測定した。

なお、比較のため、増粘剤を添加しない糊状体を、前記と同様にして調製し、３０℃における粘度を測定した。

これらの結果を表１に示す。

【００３０】

【表１】

増粘剤添加量[1)]	糊化スラリーの粘度［３０℃］（ｃｐｓ）	増粘度合[2)]
添加せず	１３２５	１
２００重量ｐｐｍ	５４２０	４．１
１０００重量ｐｐｍ	５５００	４．２

【００３１】

注１）タピオカデンプンに対する３，３，４，４‐テトラクロロテトラヒドロチオフェン‐１，１‐ジオキシドの添加量である。

２）増粘剤を添加しない場合の糊状体の粘度を１とした場合の粘度の大きさの割合を示す。

【００３２】

表１から明らかなように、本発明増粘剤を添加した糊状体は、著しく増粘していることが分かる。

フロントページの続き

(72)発明者　船津　亮二
東京都中央区銀座四丁目１１番２号　ソマール株式会社内

審査官　福井　悟

(56)参考文献　特開昭６２－１４８４０９（ＪＰ，Ａ）
特開昭５１－７３１５６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08B 1/00-37/18
JSTPlus(JDreamII)
JMEDPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)