



**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen**

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 57763  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT**

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1980  
Patent meddelat

(51) Kv.kk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> C 08 B 31/06

(21) Patentihakemus — Patentansökaning	808/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	18.03.74
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	18.03.74
(41) Tulut julkaisel — Blivt offentlig	29.09.74
(44) Nähtävöskäipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	28.03.73

USA(US) 345661

(71) National Starch and Chemical Corporation, Delaware, US; 750 Third Avenue, New York, New York 10017, USA(US)

(72) Martin Melvyn Tessler, Edison, New Jersey, USA(US)

(74) Oy Borenius & Co Ab

(54) Menetelmä tärkkelys-fosfaattiesterien valmistamiseksi - Förfarande för framställning av stärkelse-fosfatestrar

Tämä keksintö koskee menetelmää tärkkelys-fosfaattiesterien valmistamiseksi antamalla N-fosforyyli-N'-alkyyli- tai N-fosforyyli-N'-alkenyli- tai N-fosforyyli-N'-aralkyyli-substituoitujen imidatsoli-suolojen reagoida tärkkelysemäksen kanssa määrättyissä reaktio-olosuhteissa. Sanonnalla "tärkkelys-fosfaattiesteri" tarkoitetaan tärkkelyksen ja ortofosforihapon monoesteriä tai sen suolaa tai happosuolaa.

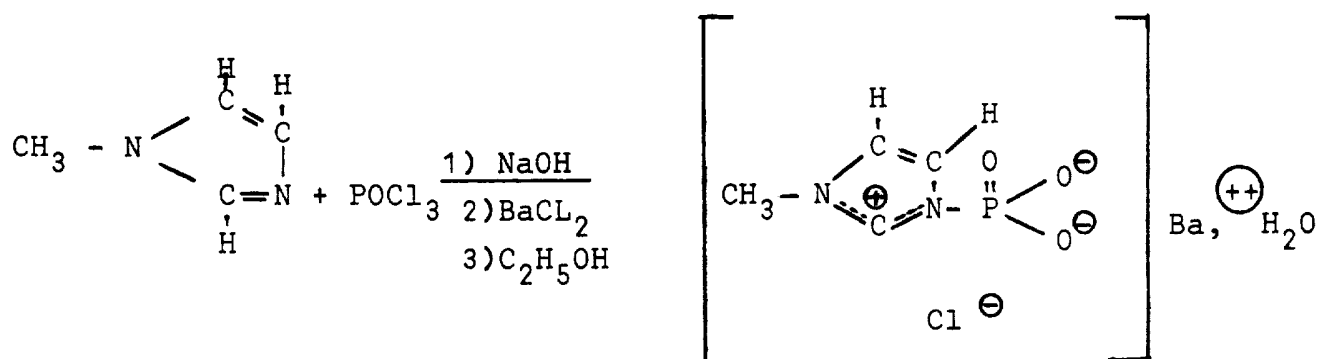
Useita menetelmiä tärkkelyksen esteröimiseksi tärkkelysfosfaattiesterien valmistamiseksi on ehdotettu ja kuvattu kirjallisuudessa, mutta kaikki nämä menetelmät ovat kuivamenetelmiä ja niissä olennaisesti saatetaan lämmössä reagoimaan tärkkelys, joka on impregnoitu alkalimetallin fosfaattisuolalla, määrättyllä pH-alueella. Niinpä tunnetussa edustavassa menetelmässä tärkkelyksen fosforyloimiseksi impregnoidaan tärkkelys natrium-divetyfosfaatilla (2...4 paino-%:ssa, laskettuna kuivasta tärkkelyksestä), pH-alueella 4...8, tärkkelys kuivataan ja kuumennetaan 120...130 °C:ssa 1...3 tuntia. Tärkkelyksen reaktiot, jotka suoritetaan vesipitoisessa väliaineessa, ovat suuressa mittakaavassa valmistettuna tehokkaampia ja taloudellisempia.

DE-patenttijulkaisusta 22 30884 tunnetaan menetelmä tärkkelysesterien valmistamiseksi, jossa tärkkelys saatetaan reagoimaan karboksyyli-

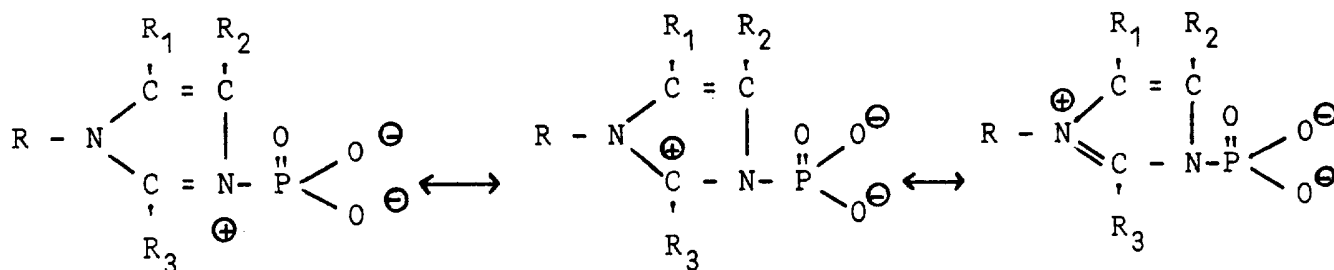


Käyttökelpoiset tärkkelysemäsaineet, joita käytetään valmistettaessa tärkkelys-fosfaattiesterituotteita, saadaan mistä tahansa kasvilähteestä, kuten maissista, perunasta, bataatista, vehnästä, riisistä, saagotärkkelyksestä, tapiokasta, vahamaissista, hirssistä, amyloosi-maissista tai senkaltaisesta. Mainittuihin tärkkelyksiin kuuluvat myös edellä mainittujen konversiotuotteet, esim. dekstriinit, jotka on valmistettu hapon ja/tai lämmön hydrolyyttisen vaikutuksen avulla; hapetetut tärkkelykset, jotka on valmistettu käsittelemällä tärkkelystä hapetusaineella, kuten natriumhypokloriitilla, tärkkelysjohdannaiset, kuten tärkkelyseetterit ja -esterit; ja ohutjuoksuiset tärkkelykset, jotka on valmistettu konversoimalla entsyymien avulla tai hydrolysoimalla laimealla hapolla. Sanonnan "tärkkelysemäs" käyttö tarkoittaa siten mitä tahansa tärkkelyspitoista ainetta, joka voi olla käsittelemätöntä tai kemiallisesti modifioitua, mutta jossa kuitenkin on jäljellä vapaita hydroksyyli-ryhmiä, jotka voivat ottaa osaa keksinnön mukaiseen fosforyloimisreaktioon. Haluttaessa lopputuotteen olevan rakeisessa muodossa tulee lähtöainetärkkelyksen myös olla rakeisessa muodossa. On otettava huomioon, että keksinnön mukainen menetelmä voidaan myös toteuttaa käyttämällä gelatinoituja tärkkelyksiä, jotka antavat tulokseksi ei-rakeisia tärkkelys-fosfaattiestereitä.

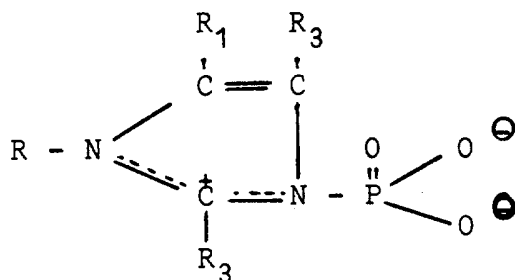
Erilaisten N'-alkyyli- tai N'-alkenyli- tai N'-aralkyyli-substituoitujen N-fosforyyli-imidatsolisuolojen, joita käytetään toteutettaessa tätä keksintöä, valmistus on kuvattu hyvin kirjallisuudessa. Esim. N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsolin bariumsuolan valmistus antamalla N-metyyli-imidatsolin reagoida fosforioksidikloridin kanssa vesipitoisessa alkaalisessa väliaineessa alhaisessa lämpötilassa ja sen jälkeen lisäämällä bariumkloridiliuosta, on kuvattu julkaisussa E. Jampel et al.: Tetrahedron Letters, No 31, s. 3535-6 (1968). Tämä N-metyyli-imidatsolin ja fosforioksidikloridin välinen reaktio on tyypillinen esimerkki valmistettaessa mitä tahansa edellä kuvattua N-substituoitua imidatsolifosfaattia. Seuraavassa esitetään kemiallinen yhtälö, joka kuvaa tämän suolan valmistusta siten, kun on esitetty referenssissä Jampel et. al. Kuten on osoitettu, lisätään etanolia suolan saostamiseksi, joka sen jälkeen erotetaan:



Tuote voidaan kirjoittaa käyttäen useita erilaisia resonanssirakenteita, esim. seuraavasti:



Rakenne



osoittaa, että positiivinen varaus jakaantuu renkaan kahden typen ja yhden hiiliatomin välille, mutta kunkin kolmen resonanssirakenteen suhteellinen esiintyminen tuotteessa ei ole tunnettua.

Imidatsolirenkaaseen sidotun fosforyyliryhmän läsnäolo voidaan määrätä millä sopivalla kvalitatiivisella ja kvantitatiivisellä analyysimenetelmällä tahansa, esim. infrapuna-spektrometrin tai ydinmagneettisen resonanssin avulla.

On todettava, että valmistettaessa keksinnön mukaisia tärkkelys-fosfaattiestereitä ei ole tarpeellista, että N'-substituoitu

N-fosforyyli-imidatsolisuola todella erotetaan ja puhdistetaan ennen kun sen annetaan reagoida tärkkelysemäksen kanssa. Toisin sanoen bariumkloridin ja etanolin lisäys voidaan jättää pois ja N-substituoitun imidatsolin ja fosforioksikloridin reaktiotuotteen vesiliuosta voidaan käyttää tärkkelysemäksen fosforyloimiseksi.

Lisää selostusta keksinnön toteuttamiseksi käytettävien erilaisten N-fosforyyli-N'-substituoitujen imidatsolien valmistuksesta saadaan esim. artikkelista W. Jenkins ja M. Gilchrist: J. Amer. Chem. Soc., 87, 3199 (1965), ja E. Guibe - Jampel et. al.: the Bull. Soc. Chem. Fr., No 4, 1308 (1971).

Yksityiskohtaisesti esitettynä tärkkelys-fosfaattiesterin tyypillinen valmistaminen keksinnön mukaisella menetelmällä suoritetaan sekoittamalla valikoitu N'-alkyyli- tai -alkenyylitai -aralkyyli-substituoitu N-fosforyyli-imidatsolisuola ja vesi. Sen jälkeen saatuun seokseen lisätään valikoitu tärkkelysemäs. Mikäli on edullista, voidaan natriumsulfaattia lisätä reaktion tehokkuuden parantamiseksi. Sillä järjestyksellä, millä reagenssit lisätään reaktioseoksen muodostamiseksi, ei ole todettu olevan erikoista merkitystä ja siten järjestystä voidaan muuttaa.

Tärkkelysemäksen kanssa reagoivan fosforyloimisaineen määrä voi vaihdella noin 0,5...100% asti laskettuna tärkkelyksen painosta, riippuen sellaisista tekijöistä kuin käytetystä tärkkelysemäksestä, modifioimisasteesta, joka halutaan lopputuotteelta, käytetystä fosforyloimisaineesta, reaktiolämpötilasta ja pH-arvosta.

Reaktiolämpötila voi vaihdella alueella 18...96 °C, riippuen käytetyistä aineosista, erikoisesti tärkkelysemäksestä. Esim. rakeisen tärkkelyksen fosforyloimisen edullinen lämpötila on 35...52 °C ja ei-rakeisen tärkkelyksen fosforyloiminen suoritetaan lämpötilassa 35...68 °C.

pH-arvo, jossa reaktio tavallisesti suoritetaan, voi olla noin 9,5...13 ja edullisesti 11...12,5. Mikäli halutaan ylläpitää määrättyä pH-korkeutta, voidaan pH-arvoa säätää lisäämällä ajoittain emäsluosta, kuten natriumhydroksidia tai muuta sopivaa emästä, esim. kalsiumhydroksidia, kaliumhydroksidia, tetrametyyliammoniumhydroksidia, natriumkarbonaattia jne.



ryhmät samasta tärkkelysmolekyylistä reagoivat keksinnön mukaisten tuotteiden muodostuessa.

Keksinnön mukaan tärkkelysestereitä voidaan myös valmistaa kuiva-menetelmällä. Suoritettaessa tyypillinen kuivamenetelmä N-fosforyyli-N'-substituoitu imidatsolisuola lisätään tärkkelyksen vesilietteeseen ja saadun liuoksen pH saatetaan arvoon 8,0...12,5. Sen jälkeen tärkkelys kuivataan n. 10% kosteuspitoisuuteen. Tärkkelyksen kuivaaminen voidaan suorittaa millä sopivalla menetelmällä tahansa. Saatua kuivattua seosta kuumennetaan (esim. uunissa) noin 35...155 °C lämpötilassa. Reaktioaika (kuumennusaika) vaihtelee riippuen käytetystä N-fosforyyli-N'-substituoidusta imidatsolisuolasta, käytetystä tärkkelysemäksestä jne. Reaktioajat vaihdellen noin 30 minuutista 10 tuntiin on todettu riittäviksi useimmissa tapauksissa. Reaktioajan päätyttyä käsitellyn tärkkelyksen annetaan jäähtyä. Mikäli halutaan poistaa suolat ja orgaaniset sivutuotteet, tärkkelys lietetään veteen. Lietteen pH saatetaan arvoon 3,0...7,0 ja tärkkelystuote otetaan talteen lietteestä suodattamalla, pestään vapaaksi jäännössuoloista vedellä ja eristetään aikaisemmin esitetyllä tavalla. Keksinnön eräessä toisessa suoritusmuodossa tärkkelys, jossa on sekä fosforyyli-ryhmiä että amiiniryhmiä, voidaan valmistaa antamalla tärkkelyksen reagoida vesisuspensiossa substituotujen imidatsolien kanssa eetteröimisaineen läsnäollessa, joka sisältää primäärisen, sekundäärisen, tertiäärisen tai kvaternäärisen aminoryhmän ja eetteröivän ryhmän, joka voi reagoida tärkkelyksen hydroksyyli-ryhmien kanssa eetterin muodostamiseksi. Sellaiset yhdisteet ja niiden reaktiot tärkkelyksen kanssa on kuvattu US-patenttijulkaisussa US-2.813.093, johon tässä yhteydessä viitataan.

Tärkkelys-fosfaattiesterit voidaan sopivasti jakaa kahteen luokkaan. Toinen luokka käsittää ortofosforihapon monoesterit, joissa ainoastaan yksi hapon kolmesta happoryhmästä esteröityy yhden tärkkelysmolekyylin kanssa. Tärkkelys-fosfaattiesterien toiseen luokkaan kuuluvat ortofosforihapon mono-di- ja triesterien seokset, joissa ortofosforihapon yksi, kaksi tai kolme happoryhmää on esteröitynyt tärkkelysmolekyylin kanssa. Viimeksi mainitut tärkkelystuotteet ovat poikkisidottuja tärkkelyksiä, koska di- tai triesteri-sidoksen muodostuminen johtaa poikkisidottuun verkostoon, jossa kaksi tai kolme tärkkelys-segmenttiä on liittynyt yhteen. Kuten tunnettua, tämä poikittais-

sitoutuminen estää sellaisten tärkkelyksien rakeiden paisumisen keitetessä vedessä.

Keksinnön mukaiset tärkkelystuotteet ovat todennäköisesti ortofosforihapon monoestereitä, koska ne ovat olennaisesti vapaat paisumisen estymisestä. Paisumisen estymisen poissaolo voidaan määrätä "saostumistilavuuskokeella", joka on herkkä koe paisumisen estymisen esiintymisen määrittämiseksi. Tämän kokeen mukaisesti tutkittavan tärkkelyksen vesidispersiota keitetään kiehuvalle vesihauteelle noin 20 minuuttia väkyyden ollessa 0,1 paino-%. Sen jälkeen keitetty dispersio jäädytetään ja annetaan seistä huoneen lämpötilassa asteikolla varustetussa astiassa, kuten 100 ml:n asteikossa varustetussa sylinterissä noin 16 tuntia. Kirkas tai hieman samea dispersio, jossa ei ole mitään kerrosmuodostumaa, osoittaa, että paisumisen estymistä ei esiinny. Mikäli tärkkelyksen paisuminen on estynyt, keitetty dispersio erottuu kirkkaan nesteen ja samean paisuneen tahnan kerroksiksi. Kun on kysymys voimakkaasta estymisestä, saostuu tärkkelys täydellisesti liuoksesta kerrostumana. Kerrostuma käsittää tärkkelyksen liukeneettomia rakeita, joiden tilavuudet ovat paisuneet suhteessa tutkittavan tärkkelyksen estoasteeseen nähden. Keksinnön mukaiset tärkkelysfosfaattiesterit antavat tulokseksi erittäin kirkkaita dispersioita, joissa ei ole kerrosmuodostumaa, siten osoittaen, että estymistä ei olennaisesti esiinny.

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettuja tärkkelysfosfaattiestereitä voidaan käyttää ravintoaineiden sakeuttamisaineina, kuten keitoissa ja säilykevihanneksissa ja -hedelmissä, joissa paksupohjainen, kermamainen, suhteellisen kirkas sakeutumisine on edullisempi kuin samea, geelintapainen aine, jota saadaan käsittelemättömästä viljasta ja useista muista kasvitärkkelyksistä. Kationiset tärkkelykset, joita on fosforyloitu keksinnön mukaisella menetelmällä, ovat käyttökelpoisia paperinvalmistuksessa. Nämä tärkkelykset lisätään tavallisesti massaan paperinvalmistuksen aikana ja sellainen lisäys antaa tulokseksi pigmenttien parantuneen pidättymisen, kasvaneen lujuuden ja muita haluttuja ominaisuuksia. Näiden kationisten fosforyloitujen tärkkelyksien käyttö paperinvalmistuksen yhteydessä on kuvattu US-patenttijulkaisussa 3.459.632. Keksinnön mukaisia tärkkelystuotteita voidaan myös käyttää valusydänten sideaineena, tekstiili-sideaineena ja malmin puhdistuksen lisäaineena.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksinnön mukaisen menetelmän toteuttamista. Näissä esimerkeissä kaikki osat on ilmoitettu painon mukaan.

### Esimerkki I

Tämä esimerkki kuvaa N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsoliumkloridin bariumsuolan synteesiä ja sen käyttöä valmistettaessa tärkkelys-fosfaattiesteriä keksinnön mukaisella menetelmällä.

#### Osa I - Fosforyloimisaineen valmistus:

Sekoitettuun liuokseen, jossa on 16,4 g N-metyyli-imidatsolia ja 100 g vettä, lisätään hitaasti 30,6 g fosforioksidikloridia. Liuoksen lämpötila pidetään 5 °C:ssa ja sen pH saatetaan arvoon 11,0 lisäämällä 2N natriumhydroksidiliuosta ja pidetään tässä pH-arvossa jatkettaessa reaktiota 1 1/2 tuntia. Reaktion päätyttyä sekoittamista jatketaan 15 minuuttia ja liuokseen lisätään 24,4 g bariumklorididihydraattia ja 1200 ml etanolia. Sen jälkeen N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsoliumkloridin liukenematon bariumsuola otetaan talteen suodattamalla, pestään kahdesti etanolilla ja kuivataan ilmassa. Osa tästä suolatuotteesta käytetään tärkkelyksen fosforyloimiseksi.

#### Osa II - Tärkkelys-fosfaattiesterin valmistus:

Kaikkiaan 4,0 osaa kohdassa I saadusta suolasta lisätään suspensioon, jossa on 50,0 osaa maissitärkkelystä 65,0 osassa vettä. Saadun seoksen pH saatetaan arvoon 11,0 lisäämällä 3%:ista natriumhydroksidia. Sen jälkeen seosta sekoitetaan 6 tuntia 40 °C:ssa samalla kun pH pidetään arvossa 11,0 lisäämällä tarvittaessa 3%:ista natriumhydroksidia. Reaktioseoksen annetaan jäähtyä noin 25 °C:een ja pH säädetään arvoon 3,0. Sen jälkeen tärkkelystuote otetaan talteen suodattamalla, pestään kolmasti vedellä ja kuivataan ilmassa. Osa tärkkelystuotetta pestään laimealla typpihapolla jäljellä olevien epäorgaanisten fosfaattien poistamiseksi ja tärkkelys analysoidaan fosforin suhteen. Analyysimenetelmässä tärkkelys poltetaan hapella täytetyssä Schoniger-pullossa fosforin muuttamiseksi ortofosfaatiksi. Ortofosfaatin määrä lasketaan kolorimetrisesti perustuen pelkistetyn heteropolyfosfomolybdeenihapon (molybdeenisininen) muodostumiseen. Analyysissä mukaan todetaan, että tärkkelys-fosfaattiesteri sisältää fosforia 0,32 paino-%.

Esimerkki II

Tämä esimerkki kuvaa tärkkelys-fosfaattiesterien valmistamista käyttäen muunnettuja tärkkelysemäksiä.

Neljään maljaan A, B, C ja D pannaan kuhunkin 1,5 osaa esimerkin I mukaista N-fosforyyli-N'metyyli-imidatsolin bariumsuolaa, 9,0 osaa natriumsulfaattia, 0,9 osaa natriumhydroksidia ja 38,0 osaa vettä. Liuoksia sekoitetaan ja kuhunkin niistä lisätään ja sekoitetaan 30,0 osaa määrättyä tärkkelysemästä. Vastaavat tärkkelysemäkset eri maljoissa ovat seuraavat:

- A: perunatärkkelys  
 B: maissitärkkelys, joka sisältää 5,1 paino-% propyleenioksidia kuivana laskettuna  
 C: maissitärkkelys, joka sisältää typpeä 0,30 paino-% kuivana laskettuna ja joka on saatu käsittelemällä tärkkelysemästä epikloorihydriinin ja trimetyyliamiinin reaktiotuotteella US-patenttijulkaisun 2.876.217 esimerkin IV mukaisesti.  
 D: maissitärkkelys, joka sisältää typpeä 0,31 paino-% kuivana laskettuna ja joka on saatu käsittelemällä tärkkelystä 4,0%:lla dietyyliaminoetyylikloridi-hydrokloridia.

Kussakin tapauksessa saatua lietettä sekoitetaan 40 °C:ssa 16 tuntia ja jäädytetään noin 20 °C:een. pH lasketaan arvoon 3,0 lisäämällä kloorivetyhapon 10%:ista vesiliuosta ja sen jälkeen tärkkelystuotteet otetaan talteen suodattamalla, pestään kolmasti tislattulla vedellä ja kuivataan. Pieni osa tärkkelystuotteesta pestään laimealla typpihapolla ja analysoidaan fosforin määrittämiseksi esimerkissä I kuvatulla tavalla. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Tutkittu aine	Fosforia
Näyte A	0,24
Näyte B	0,21
Näyte C	0,20
Näyte D	0,20

Esimerkki III

Tämä esimerkki kuvaa tärkkelysfosfaatin esterin valmistusta käyttäen gelatinoitua tärkkelysemästä.

Kaikkiaan 20 osaa vahamaissitärkkelystä, joka on muutettu hapon avulla sellaiseen asteeseen, että juoksevuusnumero (fluiditynumber) on 85, lisätään 160 osaan vettä. Tämä juoksevuusnumero on viskositeetin käänteismitta ja määritellään millimetreinä alkaalista tärkkelystuotetta, joka valuu suppilosta samassa ajassa kuin 100 ml vettä. Saatua suspensiota kuumennetaan höyryhauteella 100 °C:ssa 20 minuuttia ja jäädytetään 40 °C:een. Mainitun dispersion pH saatetaan arvoon 11,5 lisäämällä 50%:ista natriumhydroksidiliuosta. Sen jälkeen lisätään 15,0 osaa N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsoliumkloridin bariumsuolaa ja dispersiota sekoitetaan 40 °C:ssa ja pH-arvossa 11,5 18 tuntia. pH:ta ylläpidetään tässä arvossa lisäämällä tarvittaessa 30%:ista natriumhydroksidiliuosta. Sen jälkeen pH lasketaan arvoon 3,0 lisäämällä 9,5%:ista kloorivetyhappoliuosta. Siten saatu tärkkelystuote puhdistetaan dialysoimalla ensin happoliuoksella, jonka pH-arvo on 2,0, ja sen jälkeen tislattulla vedellä. Puhdistettu tärkkelys erotetaan saostamalla etanolista. Tärkkelysfosfaatin analyysi osoittaa sen sisältävän 0,55 paino-% fosforia.

#### Esimerkki IV

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön mukaisten tärkkelys-fosfaattiesterien valmistusta käyttäen erilaisia reaktio-olosuhteita.

pH-korkeuden muuttaminen: valmistetaan kolmen tärkkelysfosfaattiesterin E, F ja G sarja antamalla fosforyloimisaineen ja tärkkelyksen kiinteiden määrien reagoida erilaisissa pH-arvoissa seuraavasti:

Näyte E. Kaikkiaan 4,0 osaa esimerkin I mukaista N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsoliumkloridin bariumsuolaa lisätään lietteeseen, jossa on 50,0 osaa maissitärkkelystä ja 65,0 osaa vettä. Tätä seosta sekoitetaan ja pH saatetaan arvoon 10,5 lisäämällä laimeata kloorivetyhappoa. Saatua seosta sekoitetaan 40 °C:ssa 6 tuntia pH-arvossa 10,5, jota ylläpidetään lisäämällä 3%:ista natriumhydroksidia, ja jäädytetään noin 20 °C:een, minkä jälkeen pH saatetaan arvoon 3,0. Tärkkelystuote otetaan talteen suodattamalla, pestään kolmasti tislattulla vedellä ja kuivataan.

Osa tuotteesta pestään laimealla typpihappoliuoksella jäljellä olevien epäorgaanisten fosfaattien poistamiseksi ennen analysoimista. Analyysin mukaan tärkkelys-fosfaattiesteri sisältää 0,23 paino-% fosforia.

Näyte F. Toistetaan vaiheessa E kuvattu menetelmä lukuunottamatta sitä, että 4,0 osaa reagenssia saatetaan reagoimaan 50,0 osan kanssa maissitärkkelystä pH-arvossa 9,5. Saatu tuote sisältää 0,13 paino-% fosforia.

Näyte G. Kaikkiaan 3,75 osaa reagenssia ja 50,0 osaa maissitärkkelystä lisätään liuokseen, jossa on 15 osaa natriumsulfaattia, 1,5 osaa natriumhydroksidia ja 65 osaa vettä. Saadun lietteen annetaan sen jälkeen reagoida samalla tavalla kuin mitä on kuvattu näytteen E yhteydessä edellä, lukuunottamatta sitä, että pH:n alkuarvoa 11,8 ei säädetä ennen reaktiota eikä reaktion aikana. Tärkkelystuotetta käsitellään sen jälkeen edellä kuvatulla tavalla ja analysoidaan. Tämä tärkkelys-fosfaattiesteri sisältää 0,44 paino-% fosforia.

Fosforyloimisaineen tärkkelysemäkseen kohdistuvan vaikutuksen selvittämiseksi tutkitaan tämän tärkkelys-fosfaattiesterin (näyte G) näytettä seuraavasti:

Suspensiota, jossa on 8 osaa tärkkelys-fosfaattiesteriä ja 96 osaa vettä ja jonka pH-arvo on 7,0, keitetään kiehuvan vesihauteen avulla 100 °C:ssa 20 minuuttia. Sen jälkeen kun on jäähdytetty noin 20 °C:een ja annettu seistä 20 tuntia todetaan, että saatu viskoosinen dispersio on erittäin yhtenäinen ja pysyvä.

Reaktiolämpötilojen ja -ajan muuttuminen: Valmistetaan kolmen tärkkelys-fosfaattiesterin H, I ja J sarja antamalla N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsolin bariumsuolan (2,25 osaa) reagoida kussakin tapauksessa pH-arvossa 11,8 30,0 osan kanssa maissitärkkelystä, joka on suspensoitu liuokseen, jossa on 9,0 osaa natriumsulfaattia ja 0,9 osaa natriumhydroksidia 38,0 osassa vettä. Reaktion päätyttyä pH saatetaan arvoon 3,0 lisäämällä 10%:ista kloorivetyhappoliuosta ja tärkkelys otetaan talteen suodattamalla, pestään ja kuivataan. Vastaavien reaktioiden olosuhteet ovat seuraavat:

Näytteen H valmistuksen yhteydessä reaktio suoritetaan samalla jatkuvasti sekoittaen 40 °C:ssa 2 tuntia. Tärkkelystuote otetaan talteen ja käsitellään edelleen edellä kuvatulla tavalla. Analysoitaessa tämän tärkkelys-fosfaattiesterin todetaan sisältävän 0,24 paino-% fosforia.

Näytteiden I ja J yhteydessä reaktiot suoritetaan samalla jatkuvasti sekoittaen 23 °C:ssa ja 50 °C:ssa vastaavasti 16 tunnin aikana. Analysoitaessa todetaan, että tärkkelys-fosfaattiesterin näytteen I yhteydessä fosforipitoisuus on 0,08 paino-% ja näytteen J yhteydessä 0,44 paino-%.

#### Esimerkki V

Tämä esimerkki kuvaa menetelmää valmistettaessa tärkkelys-fosfaattiesteriä, joka myös sisältää kationisia substituenttiryhmiä.

Kaikkiaan 1,5 osaa N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsoliumkloridin bariumsuolaa, 1,2 osaa kalsiumhydroksidia, 1,2 osaa dietyyliaminoetyylikloridi-hydrokloridia ja 30,0 osaa maissitärkkelystä lisätään 38,0 osaan vettä. Saadun seoksen pH on 12,1. Seoksen annetaan reagoida samalla sekoittaen 6 tuntia 40 °C:ssa ja sen jälkeen jäädytetään huoneenlämpötilaan. pH lasketaan arvoon 3,0 lisäämällä kloorivetyhappoa ja saatu tärkkelystuote otetaan talteen suodattamalla, pestään kolmasti tislattulla vedellä ja kuivataan. Analysoitaessa tuotteen todetaan sisältävän 0,14 paino-% fosforia ja 0,3 paino-% tyyppiä.

Siten valmistetun tärkkelystuotteen vesisuspensiota väkevyytenä 0,1 paino-% keitetään pH-arvossa 3,0 kiehuvalle hauteelle 20 minuuttia. Keitetyn dispersion annetaan sen jälkeen seistä 100 ml:n asteikolla varustetussa sylinterissä huoneen lämpötilassa 16 tuntia. Saatu dispersio pysyy erittäin kirkkaana ja mitään kerrostumaa ei todeta, mikä osoittaa, ettei ole tapahtunut tärkkelyksen paisumisen estymistä.

Edellä kuvatulla tavalla valmistettu tärkkelystuote sisältää kationisia samoin kuin fosfaattiesteri(anionisia)-ryhmiä ja se on sellaisenaan erikoisen käyttökelpoinen paperin valmistuksessa. Kuvattu tärkkelystuote lisätään valkaistuun sulfiittimassaan väkevyytenä 0,2% laskettuna kuivan massan painosta tavallisessa paperinvalmistusmenetelmässä. Määrätään pigmentin pidättymisarvot tärkkelystuotteen vaikutuksen osoittamiseksi pH-arvoissa 4,6; 6,0 ja 7,6. Kustakin kolmesta massasta valmistetaan paperiarkkeja "Williams Standard Sheet Mold"-muotin avulla ja sen jälkeen tutkitaan titaanidioksidipigmentin pidättyminen menetelmällä, joka on kuvattu julkaisussa TAPPI Standard T413 m 58. Myös määrätään pigmentin pidättymisarvot käytettäessä

tärkkelystuotetta, joka on substituoitu siten, että se ainoastaan sisältää kationisia ryhmiä (valmistettu edellä kuvatulla tavalla, mutta käyttämättä N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsolin bariumsuolaa) identtisellä tavalla vertailutarkoituksia varten. Näiden määräysten tulokset on esitetty yhteenvedona seuraavassa taulukossa.

#### Taulukko I

Käytetty standardituote	Titaanidioksidin pidättyminen %:eina pH-arvoissa		
	4,6	6,0	7,6
Tärkkelyksen fosforyloitu dietyyli- eminoetyylieetteri (valmistus edellä)	51	72	55
Tärkkelyksen dietyyliamino- etyylieetteri	41	56	58

Taulukossa esitetyt tulokset osoittavat selvästi, että massalla, johon on lisätty fosforyloitua kationista tärkkelystä, on suurempi pigmentin pidättämiskyky kuin massalla, johon on lisätty ei-fosforyloitua kationista tärkkelystä.

#### Esimerkki VI

Tämä esimerkki kuvaa N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsolin natrium-suolan vesiliuoksien käyttöä valmistettaessa tärkkelysfosfaattiestereitä keksinnön mukaisella tavalla ja niiden käyttöä valmistettaessa paperia, jolla on parantunut pigmentin pidättämiskyky.

#### Osa I - Fosforyloimisaineen valmistus

Kaikkiaan 3,0 osaa N-metyyli-imidatsolia liuotetaan 60 osaan vettä. Saadun sekoitetun liuoksen pH saatetaan arvoon 11,5 ja lämpötila lasketaan 5 °C:een ja lisätään hitaasti 6,0 osaa fosforioksidikloridia 1 tunnin aikana samalla, kun pH:ta ylläpidetään arvossa 11,0...12,0 lisäämällä ajoittain 2N natriumhydroksidiliuosta ja lämpötilaa arvossa 5...10°C jäähauteen avulla. Fosforioksidikloridin lisäämisen jälkeen sekoittamista jatketaan 1 1/2 tuntia. Kaikkiaan 87 osaa 2N natriumhydroksidiliuosta tarvitaan pH:n säätämiseksi reaktion aikana. Saadaan 156,0 osaa N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsoliumkloridin natrium-suolan vesiliuosta, josta käytetään osia kahden tärkkelyksen fosforyloimiseksi.

Osa II - Tärkkelys-fosfaattiesterien valmistaminen

Tärkkelys 1: Kaikkiaan 26,0 osaa kohdan I mukaan valmistettua reagenssisuolaliuosta lisätään lietteeseen, jossa on 100 osaa maissi-tärkkelystä 125 osassa vettä. Sen jälkeen lisätään 4,0 osaa kalsiumhydroksidia ja 4,0 osaa dietyyliamiini-etyylikloridi-hydrokloridia. Seosta sekoitetaan 40 °C:ssa 16 tuntia ja jäädytetään noin 20 °C:een. Saadun dispersion pH saatetaan arvoon 3,0 lisäämällä kloorivetyhappoliuosta. Tärkkelystuote otetaan talteen ja käsitellään edelleen esimerkin I osassa II kuvatulla tavalla.

Tärkkelys 2: Kaikkiaan 26,0 osaa kohdan I mukaan valmistettua reagenssisuolaliuosta lisätään lietteeseen, jossa on 100 osaa maissi-tärkkelystä ja liuosta, jossa on 30,0 osaa natriumsulfaattia ja 3,0 osaa natriumhydroksidia 125 osassa vettä. Tähän lietteeseen lisätään myös 4,0 osaa dietyyliamino-etyylikloridi-hydrokloridia. Tämän seoksen annetaan sitten reagoida käyttäen tärkkelyksen 1 yhteydessä kuvattua menetelmää. Saatu tärkkelystuote otetaan myös talteen ja käsitellään edelleen esimerkin I kohdassa II kuvatulla tavalla.

Kontrolli: Käyttämällä samoja ainesosia samoissa väkevyyksissä tärkkelyksen I valmistuksen yhteydessä lukuunottamatta sitä, että N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsoliumkloridin natriumsuolan vesiliuos jätetään pois, valmistetaan kontrollitärkkelystuote.

Edellä kuvattuja tärkkelyksiä käytetään sen jälkeen paperinvalmistuksen yhteydessä siten kuin esimerkissä V on kuvattu ja saaduista papereista tutkitaan pigmentin pidättyminen esimerkissä V kuvatulla tavalla. Koetulokset on esitetty seuraavassa taulukossa 2.

Taulukko 2

Tutkittu aine	Titaanidioksidin pidättyminen %:eina pH-arvoissa	
	4,6	6,0
Tärkkelys 1	51	80
Tärkkelys 2	55	80
Kontrolli	42	52

Edellä esitetyt tulokset osoittavat, että paperilla, joka on valmistettu käyttäen fosforyloituja kationisia tärkkelyksiä 1 ja 2, on parempi

pigmentin pidättäytyminen kuin paperilla, joka on valmistettu käyttäen kontrolli-tärkkelystä.

### Esimerkki VII

Tämä esimerkki kuvaa tärkkelys-fosfaattiesterien valmistamista keksinnön mukaisella menetelmällä käyttäen reagensseja, joissa on erilaisia N-substituoituja ryhmiä.

Erilaiset fosforyloimisaineet valmistetaan kukin esimerkissä VI kuvatulla tavalla lukuunottamatta sitä, että erilaisten reagenssien annetaan reagoida seuraavassa taulukossa esitetyissä väkevyyksissä.

Reagenssi	Fosforyloimisaine				
	I	II	III	IV	V
N-propyyli-imidatsoli	1,25	--	--	--	--
N-bentsyyli-imidatsoli	--	2,5	--	--	--
N-vinyyli-imidatsoli	--	--	1,5	--	--
1,2-dimetyyli-imidatsoli	--	--	--	0,75	--
N-allyyli-imidatsoli	--	--	--	--	1,0
Vesi	25	50	25	40	30
Fosforioksikloridi	2,5	2,5	3,0	1,5	2,0
2N natriumhydroksidi	47,5	45,0	52,0	24	37,2

Edellä kuvatulla tavalla valmistettujen fosforyloimisreagenssien kunkin vesiliuokseen lisätään 1,5 osaa natriumhydroksidia ja 15,0 osaa natriumsulfaattia. Sen jälkeen lisätään 50 osaa maissitärkkelystä ja saatua lietettä sekoitetaan 16 tuntia 40 °C:ssa ja jäädytetään huoneen lämpötilaan. pH-arvot lasketaan arvoon 5,0 käyttäen 10%:ista kloorivetyhappoa. Sen jälkeen tärkkelystuotteet erotetaan suodattamalla, pestään kolmasti tislattulla vedellä ja kuivataan. Analysoitaessa tärkkelys-fosfaattiesterit, jotka on valmistettu käyttämällä fosforyloimisainetta I, II, III, IV ja V, sisältävät 0,42; 0,34; 0,13; 0,06 ja 0,39 paino-% fosforia vastaavasti.

### Esimerkki VIII

Tämä esimerkki kuvaa keksinnön mukaista menetelmää käytettäessä kuivamenetelmää.

Kaikkiaan 1,2 osaa natriumhydroksidia lisätään 246 osaan N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsolin natriumsuolan vesiliuosta, joka on valmistettu esimerkissä VI kuvatulla tavalla. Sen jälkeen lisätään 150 osaa maissitärkkelystä. Saadun liuoksen pH on 11,7. Mainittua liuosta sekoitetaan noin 10 minuuttia, suodatetaan ja kuivataan ilmassa noin 15% kosteuspitoisuuteen saakka. Kuivattu tärkkelystuote jaetaan kolmeen osaan ja kukin osa pannaan uuniin ja kuumennetaan käyttäen lämpötilaa ja reaktioaikaa, jotka on esitetty seuraavassa taulukossa. Sen jälkeen tärkkelys jäähdytetään huoneenlämpötilaan, suspensoidaan tislattuun veteen ja pH lasketaan arvoon 3,0 käyttäen 10%:ista kloorivetyhappoa. Tärkkelystuote erotetaan suodattamalla, pestään kolmasti tislattulla vedellä ja kuivataan.

Analysoitaessa tärkkelys-fosfaattiesterit sisältävät seuraavassa taulukossa esitetyt määrät fosforia.

	Reaktio- lämpötila	Reaktio- aika	Paino-% fosforia
Tärkkelys A	40 °C	8 tuntia	0,19
Tärkkelys B	70 °C	7 tuntia	0,18
Tärkkelys C	150 °C	5 tuntia	0,14

#### Esimerkki IX

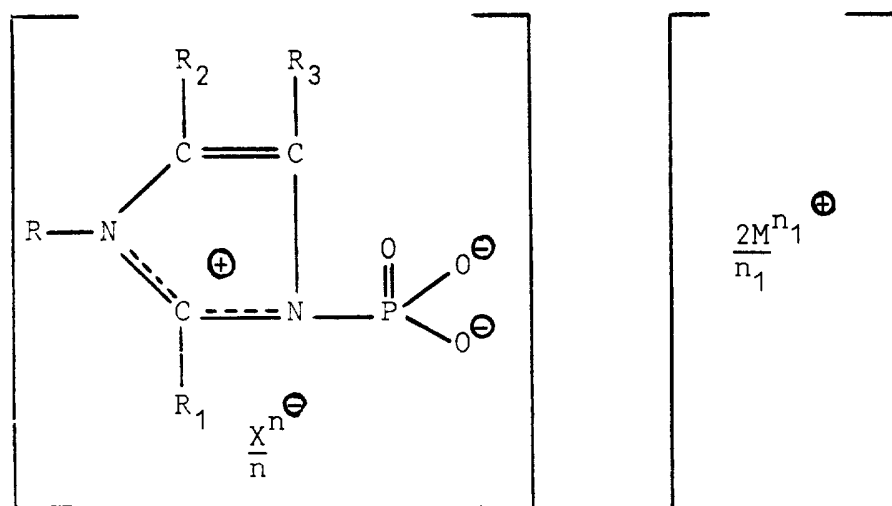
Tämä esimerkki kuvaa keksinnön mukaisen ei-rakeisen tärkkelys-fosfaattiesterin valmistusta korkeissa lämpötiloissa.

Kaikkiaan 25 osaa vahamaissia, joka on ennakolta hapon avulla muutettu sellaiseen asteeseen, että sen juoksevuusnumero on 85, lisätään 100 osaan vettä ja saatua suspensiota keitetään kiehuvalle vesihauteelle pH-arvossa 12,5 20 minuuttia. Lisätään kaikkiaan 20,6 osaa N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsoliumkloridin natriumsuolan vesiliuosta, joka on valmistettu 0,5 osasta N-metyyli-imidatsolia ja 1,0 osasta fosforioksikloridia esimerkin VI mukaisesti. Saatua dispersiota sekoitetaan 6 tuntia 95 °C:ssa ja jäähdytetään. Jäähdetytyn tärkkelysdispersion pH on 8,4. Tärkkelystuote puhdistetaan dialysoimalla tislattulla vedellä ja erotetaan saostamalla etanolista. Analyysin mukaan tärkkelys-fosfaattiesteri sisältää 0,08 paino-% fosforia.

Yhteenvedona voidaan todeta, että keksinnön mukaisesti on aikaansaatu uusi menetelmä tärkkelys-fosfaattiesterien valmistamiseksi. Lisäksi keksinnön avulla on aikaansaatu tehokas ja taloudellinen menetelmä tärkkelyksen tahnaominaisuuksien muuttamiseksi kemiallisesti.

### Patenttivaatimukset

1. Menetelmä tärkkelys-fosfaattiesterien valmistamiseksi t u n n e t t u siitä, että tärkkelysemäksen annetaan reagoida substituoitujen imidatsolien kanssa, joilla on yleinen rakennekaava:



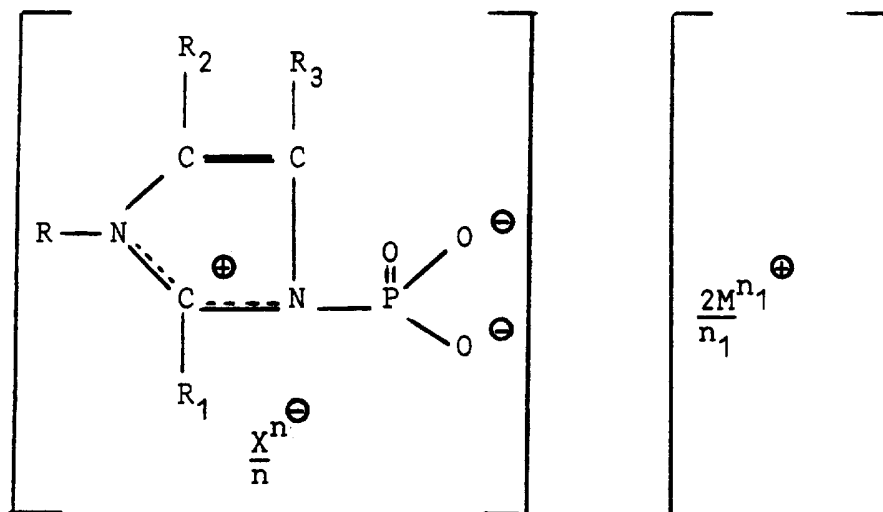
jossa R on alkyyli, alkenyyli tai aralkyyli, joissa on 1...8 hiili-atomia, kaksi ryhmistä  $R_1$ ,  $R_2$  ja  $R_3$  on vety kolmannen ollessa vety tai 1...3 hiiliatomia sisältävä alkyyliryhmä, X on anioni ja M on kationi ja n ja  $n_1$  merkitsevät substituenttien X ja M valenssilukuja vastaavasti, jolloin reaktio suoritetaan vesipitoisessa väliaineessa pH-arvossa 9,5...13,0 noin 18...96 °C lämpötilassa 1...24 tunnin aikana tai olenaisesti kuivassa väliaineessa 35...155 °C lämpötilassa 1/2...10 tunnin aikana, jonka jälkeen saatu tärkkelystuote erotetaan.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelysemäksen annetaan reagoida N-fosforyyli-N'-metyyli-imidatsoliumkloridin barium-, natrium- tai kalsiumsuolan kanssa.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelysemäs on gelatinoitu tärkkelys.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av stärkelsefosfat-estrar, k ä n n e t e c k n a t därav, att en stärkelsebas bringas att reagera med substituerade imidazoler med den allmänna formeln:



där R är alkyl, alkenyl eller aralkyl med 1...8 kolatomer, två av grupperna  $R_1$ ,  $R_2$  och  $R_3$  är väte då den tredje betecknar väte eller en alkylgrupp med 1...3 kolatomer, X är en anjon och M en katjon och n och  $n_1$  betecknar substituenternas X respektive M valenstal, varvid reaktionen utförs i ett vattenhaltigt medium vid ett pH-värde mellan 9,5 och 13,0 vid en temperatur mellan ca 18 och 96 °C under en tid av 1...24 timmar, eller i ett huvudsakligen torrt medium vid en temperatur mellan 35 och 155 °C under en tid av 1/2...10 timmar, varefter den erhållna stärkelseprodukten avskiljes.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att stärkelsebasen bringas att reagera med ett barium-, natrium- eller kalciumsalt av N-fosforyl-N'-metylimidazoliumklorid.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att stärkelsebasen är gelatinerad stärkelse.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 230 884 (C 08 b 19/04).