

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3974207号
(P3974207)

(45) 発行日 平成19年9月12日(2007.9.12)

(24) 登録日 平成19年6月22日(2007.6.22)

(51) Int.Cl.

C08B 31/02 (2006.01)

F I

C08B 31/02

請求項の数 10 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-235223	(73) 特許権者	590000824
(22) 出願日	平成8年9月5日(1996.9.5)		ナショナル スターチ アンド ケミカル
(65) 公開番号	特開平9-110902		インベストメント ホールディング コ
(43) 公開日	平成9年4月28日(1997.4.28)		ーポレイション
審査請求日	平成15年6月23日(2003.6.23)		アメリカ合衆国, デラウェア 19720
(31) 優先権主張番号	08/524281		, ニューキャッスル, ユニケマ ブールバ
(32) 優先日	平成7年9月6日(1995.9.6)		ード 1000
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100086276
			弁理士 吉田 維夫
		(74) 代理人	100088269
			弁理士 戸田 利雄
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】疎水性デンプン誘導体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

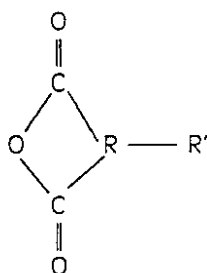
【請求項1】

水性系において、有機酸無水物とデンプンとを反応させることを含む疎水性デンプン誘導体を製造する方法であって、

a) 7.0より低い酸性pHにおいて、水中でデンプンをスラリー化させること、

b) このようにして得られたスラリーに下記式を有する有機酸無水物試薬を加えること、

【化1】



10

(式中、Rはジメチレンまたはトリメチレン基であり、そしてR'は2~20の炭素数の

20

炭化水素基である。))

c) 前記デンプンおよび前記有機酸無水物試薬を混合により密に接触させて安定な分散体を形成させること、および、

d) このデンプンの分散体にアルカリ材料を加えて、7.0より高いアルカリ性pHにpHを調節して反応を開始させ、そして更にアルカリ材料を加えて、反応が完了するまでそのレベルにpHを維持すること、

を含む方法。

【請求項2】

R' がアルキル、アルケニル、アラルキルまたはアラルケニル基である請求項1記載の方法。

10

【請求項3】

工程a) の酸性pHが1～6であり、且つ、工程d) のアルカリ性pHが7.1～11である請求項1記載の方法。

【請求項4】

アルカリ材料がアルカリ金属水酸化物である請求項1記載の方法。

【請求項5】

R' が5～18の炭素数である請求項1記載の方法。

【請求項6】

R' がアルキル、アルケニル、アラルキルまたはアラルケニル基である請求項5記載の方法。

20

【請求項7】

工程a) の酸性pHが1～6であり、且つ、工程d) のアルカリ性pHが7.1～11である請求項6記載の方法。

【請求項8】

アルカリ材料がアルカリ金属水酸化物である請求項7記載の方法。

【請求項9】

R がジメチレン基であり、且つ、R' が8～12の炭素数のアルケニルである請求項8記載の方法。

【請求項10】

請求項1～9のいずれか1項記載の方法により製造されたデンプン誘導体。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は置換されたジカルボン酸無水物のデンプン誘導体、特に、より疎水性のデンプン誘導体を製造するための方法に関する。

【0002】

デンプン誘導体、特に、デンプンアルキル若しくはアルケニルスルクシネートのような疎水性誘導体の製造はよく知られており、そして長年、実施されてきた。CaldwellおよびO.

Wurzburg に1953年、12月1日に付与された米国特許第2,661,349号はこのようなデンプン誘導体およびその水性製造方法を記載しており、ここで、このようなデンプン誘導体は、水中に懸濁した試薬およびデンプンをアルカリ条件下で混合するという標準的なエステル化反応を用いて製造される。デンプン誘導体の他の製造方法は、'349特許明細書中に開示されており、それは、有機懸濁法または分散法、および、市販の乾燥形態のデンプン、即ち、約5～20%の湿分含有率のデンプンを使用する、所謂、乾燥法を含む。デンプン誘導体およびその製造方法は、更に、“Starch: Chemistry and Technology”, 第二版、L. Whistlerら編、1988、pp.341～343 および“Modified Starches: Properties and Uses”、O. Wurzburg編、1986、チャプター9、pp.131～147に記載されている。

40

【0003】

水性系中でのオクテニル琥珀酸無水物(OSA)のような疎水性試薬の反応は、その溶解度、中程度の反応効率および長い反応時間により制約される。OSAの通常の反応は10%未満の処理剤、通常、3～5%の処理剤で達成される。より高いレベルの試薬は、その試薬の疎水

50

性のために反応効率を大きく下げる。より長い側鎖、即ち、ドデセニル、ヘキサデセニル等を有する試薬は、更に低い水中での溶解度を有し、そして、既知の反応条件において反応するのが非常に困難であり、そして実際、ある場合には、全く反応しないであろう。

【 0 0 0 4 】

従って、改良されそして有意に高い反応効率でデンプン誘導体を製造するための新規の方法において望まれることは、長い側鎖の試薬で特に有用であり、そしてこの為、より疎水性の誘導体を提供することができることである。

【 0 0 0 5 】

本発明によると、疎水性デンプン誘導体を製造するための改良方法が提供され、ここで、反応条件にする前に、低い酸性pHでの混合によりデンプンおよび酸無水物試薬を予備分散し、または、密に接触させる。

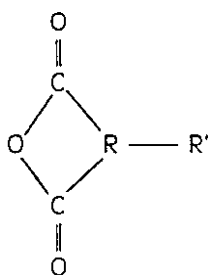
10

【 0 0 0 6 】

より詳細には、本発明は、水性系においてデンプンと有機酸無水物とを反応させることを含む疎水性デンプン誘導体を製造する方法を含み、ここで、

- a) 7.0より低い酸性pHにおいて、デンプンを水中でスラリー化させること、
- b) このように得られたスラリーに下記式の有機酸無水物試薬を加えること、

【化2】



20

(式中、Rはジメチレンまたはトリメチレン基であり、そして、R'は2～20の炭素数の炭化水素基である。)

30

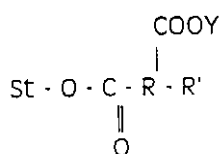
c) 前記デンプンおよび前記有機酸無水物試薬を混合により密に接触させて安定な分散体を形成させること、

d) このデンプンの分散体にアルカリ材料を加え、pHを7.0より大きなアルカリ性pHにpHを調節して反応を開始させ、そして、反応が完了するまでpHを維持するためにアルカリ材料を加えつづける。

【 0 0 0 7 】

本発明の方法により製造される疎水性デンプン誘導体は、デンプンと有機酸無水物試薬とを反応させることにより製造され、そして下記式

【化3】



40

(式中、Stはデンプン基礎材料であり、Rはジメチレンまたはトリメチレン基であり、R'は2～20の炭素数の炭化水素基であり、そしてYはH、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムである。)を有する。

50

【 0 0 0 8 】

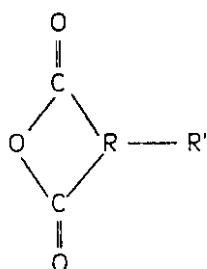
ここで使用されるデンプン基礎材料は、天然の、転化されたまたは誘導された数種の粒状デンプンのいずれかであることができる。このようなデンプンは、コーン、ポテト、小麦、米、サゴ、タピオカ、蠟質メイズ、モロコシおよび高アミロースデンプン、例えば、高アミロースコーン、即ち、少なくとも40重量%の、より特には65重量%のアミロース含有分のデンプン等を含むいずれかの植物源から得られたものを含み、デンプン粉も使用されてよい。上記の基礎材料から誘導された転化製品も含まれ、例えば、酸および/または熱による加水分解作用により調製されたデキストリン；酵素転化または弱い酸加水分解により調製された流動性デンプンまたは低粘性変性デンプン(thin boiling starch)；次亜塩素酸ナトリウムのような酸化剤による処理により調製された酸化デンプン；カチオン、アニオン、非イオン性および架橋されたデンプンのような誘導化デンプンも含む。

10

【 0 0 0 9 】

本発明の方法において使用される有機酸無水物試薬材料は下記構造式を有するであろう。

【 化 4 】



20

(式中、Rはジメチレンまたはトリメチレン基であり、そしてR'は2~20の、より特には5~18の、そして好ましくは8~12の炭素数の置換基の炭化水素基である。)

【 0 0 1 0 】

炭化水素または疎水性の置換基R'はアルキル、アルケニル、アラルキルまたはアラルケニル基であることができ、アルキルおよびアルケニル基は好ましい。R'は1個の炭素-炭素結合(例えば、アルケニル琥珀酸無水物)または2個の炭素-炭素結合(例えば、無水マレイン酸とメチルペンタジエンのアダクトまたはシクロヘキサン1,2-ジカルボン酸無水物)により酸無水物部分Rに結合することができ、または、エーテルまたはエステル結合(例えば、オクチルオキシ琥珀酸無水物またはカプリルオキシ琥珀酸無水物)により結合することができる。

30

【 0 0 1 1 】

本発明の方法において重要な工程は、低い酸性pHにおいてデンプンおよび酸無水物の混合物の安定な分散体を形成させることを含む。この安定な分散体は、成分の攪拌、混合、ブレンディングまたは乳化によりデンプンと酸無水物を密に接触させることにより形成される。密な接触とは、更なる攪拌なしに、または、攪拌を止めた後に、デンプンスラリーから試薬が分離することを抑制するために十分な攪拌と規定される。十分な攪拌は安定な分散体を形成するために、即ち、試薬がデンプンから分離しないために必要である。少量から中位の量の攪拌または混合は適切な条件を提供し、ここで、酸無水物試薬はデンプン粒子中に吸収され、そして安定な分散体が形成される。必要な攪拌の量は、異なる酸無水物ごとに変わるであろう。例えば、高速混合、ベンチュリによる注入または乳化を用いることにより様々な方法で攪拌を行ってよい。

40

【 0 0 1 2 】

上記のようなデンプンおよび酸無水物の予備分散の間のpHは、酸性であり、即ち、7.0より低くなければならない。より特には、デンプンおよび酸無水物の密な接触および安定な分散体の形成の間に、pHは約1~6であり、そして好ましくは約2~3である。これらの酸性条件下で、分散体は反応し始めないであろう。

【 0 0 1 3 】

50

デンプンと酸無水物試薬の反応は、アルカリ材料の添加により、pHをアルカリ側、即ち、7.0より高くなるように調節することにより開始される。系が所望のpHに到達し、反応が開始した後、このpHレベルに維持するために十分なアルカリを加えることにより反応は続けられる。反応を行うために適切なpH範囲は約7.1～11であり、好ましくは約8～9である。

【0014】

本発明の方法において、アルカリ試薬またはアルカリ媒質として、あらゆるアルカリ材料は使用されることができる。特に有用なアルカリ材料はアルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物、または、第ⅠA族若しくは第ⅡA族の水酸化物、酸化物、炭酸塩または他の塩である。例示のアルカリ材料は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウム、水酸化アンモニウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウムおよびリン酸三ナトリウムである。好ましいアルカリ類はアルカリ金属水酸化物であり、そして最も好ましいのは水酸化ナトリウムである。

10

【0015】

使用する試薬により、ある範囲の温度を使用することができるが、反応は室温（通常、22.5）で行われることができる。より特には、約10～50の温度、好ましくは約25～40の温度は使用されてよい。

【0016】

反応において使用されるべき有機酸無水物の量は、使用する特定の酸無水物試薬およびデンプンに依存し、そして最終製品に所望される特性並びに反応の性質に依存するであろう。酸無水物の量はデンプンの重量を基準に約1～100重量％で変化し、より特には、約2～60％、好ましくは約3～10％で変化するであろう。

20

【0017】

デンプンは最初に5～45％固体分で、より好ましくは25～35％固体分で水中においてスラリー化される。pHはいずれかの無機酸または鉱酸、通常、塩酸または硫酸の添加により7.0未満に調節される。

【0018】

反応後に、製品は標準的な方法、例えば、濾過および遠心分離により回収される。

【0019】

ここで記載する本発明の方法を実施するときに、幾つかの利点が生じる。まず、既知の方法により製造されたデンプン誘導体よりも高い疎水性のデンプン誘導体が容易に得られる。反応条件は有意に良好であり、非常に高い反応効率であり、短い加工時間であり、そして加工条件の全体の制御が優れている。高い疎水性を提供することができる能力は、この群のデンプン誘導体の用途を、この性質を要求する分野、例えば、紙コーティングへと広げる。

30

【0020】

次の実施例は更に本発明の態様を例示するであろう。これらの実施例において、特に指示がないかぎり、全ての部は重量基準で与えられ、そして全ての温度は摂氏で与えられる。

【0021】

例I

40

Waringブレンダーカップにおいて、500gの蒸留水を、250gの69の水流動度のデンプン（蠟質メイズ）と混合した。デンプンおよび水を、低速条件で約1分間混合し、そして希HClを使用してpHを2.0に調節した。25gのドデセニル琥珀酸無水物(DDSA)をデンプンスラリーに加えた。このスラリーを、その後、高速で1分間混合した。懸濁液を2Lのステンレススチールビーカーに注いだ。このビーカーは反応のpHを維持するために計量ポンプに接続したpHコントローラーを具備していた。反応の間のpHを8.0に維持するために、計量ポンプは3%のNaOHを供給した。30分以上、NaOH溶液を添加しないでpHが一定であるときに、反応は完了したと考えられた。希塩酸(HCl)で反応pHを5.5～6.0に調節し、そして生成物を濾過した。500mLの蒸留水中に再懸濁し、濾過し、そして250mLの蒸留水で洗浄することにより精製を行った。99%のイソプロパノール500mL中での再懸濁、次に、濾過および

50

水での洗浄により、精製した製品を提供した。結合した試薬の% は5.14であり、そして反応時間を下記の表1 に12時間と示す。

【 0 0 2 2 】

例II

幾つかの追加のデンプン誘導体を、下記の表1 に示す酸無水物試薬、処理剤レベル(デンプンの重量基準での% 酸無水物試薬) を使用して、例I と同様に製造した。表1 は、また、製造したデンプン誘導体に結合した酸無水物試薬の% 、並びに、反応完了時間を(時) で示す。

【 0 0 2 3 】

次の方法で既知の水性アルカリ系を用いて対照試料も製造した。全部で100gのデンプンを150mL の水とともに500mL ビーカーに加え、そして混合した。選択された量の変性無水琥珀酸(表を参照) を反応容器に滴下して加え、そして計量ポンプに接続されたpHコントローラーからの3%NaOHの添加により8.0 のpHに維持するように系のpHを制御した。カセイアルカリの添加なしに30分間、反応のpHが変化しなくなるまで反応物を攪拌した。その後、上記のようにデンプンを濾過し、そして処理した。結果を表1 に示す。

10

【 0 0 2 4 】

表1 に示すように、既知の方法を使用して製造した対照試料と比較したときに、本発明の方法を使用すると、製造したデンプン誘導体上に結合した酸無水物試薬の量は有意に高く、そして反応時間は短かった。

【 0 0 2 5 】

20

【表1】

表 1

デンプンタイプ	試薬 ¹	処理剤レベル (%)	結合した 試薬の%	完了時間 (時)
ロウ質 (WF=69)	DDSA	10	5.14	12
ロウ質 (WF=56)	DDSA	5	3.42	8
アミオカ	DDSA	10	9.47	12
コーン	DDSA	10	6.07	12
ハイロン VII 流動性	DDSA	10	5.36	10
米	DDSA	10	7.94	12
ハイロン VII	DDSA	15	11.52	12
アミオカ	DDSA	20	15.41	12
対照 (アミオカ WF=50)	DDSA	10	0.08	18
アミオカ	OSA	3	2.89	0.8
アミオカ	OSA	10	8.63	1.5
アミオカ (WF=50)	OSA	25	23.3	4
アミオカ (WF=50)	OSA	50	19.79	3
対照 アミオカ	OSA	3	2.45	6
対照 アミオカ	OSA	10	3.7	8
アミオカ (WF=46)	ASA	5	2.27	24
対照 (アミオカ WF=46)	ASA	10	0.02	24

¹ DDSAはドデセニル琥珀酸無水物
OSA はオクテニル琥珀酸無水物
ASA はアルケニル琥珀酸無水物 (C₁₆およびC₁₈の混合物)

フロントページの続き

- (72)発明者 ロバート エル・ビルマーズ
アメリカ合衆国, ニュージャージー 08559, スtockton, ローズモント リンゴーズ ロ
ード 406
- (72)発明者 ビクター エル・マックウィッツ
アメリカ合衆国, ニュージャージー 08865, フィリップスバーグ, ビルビデール ロード
2676

審査官 原田 隆興

- (56)参考文献 米国特許第2661349(US, A)
米国特許第3455838(US, A)
米国特許第4501888(US, A)
特開平07-197397(JP, A)
特開平06-072823(JP, A)
特開平04-273806(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08B 31/02

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)