

公告本

申請日期	88.9.1.
案 號	88115017
類 別	C08B 3/60

A4
C4

486486

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	一種製造高陽離子型澱粉溶液的方法
	英 文	Method for manufacturing high-cationic starch solutions
二、發明 創作人	姓 名	(1)利奇塔羅.安堤 (2)卡奇.如科
	國 籍	芬 蘭
	住、居所	(1)芬蘭 FIN-20900 土庫,波密庫亞 13 號 (2)芬蘭 FIN-20300 土庫,凱斯奇塔隆卡土 28 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	雷西歐化學公司
	國 籍	芬 蘭
	住、居所 (事務所)	芬蘭 FIN-21200 雷西歐,雷西恩卡利 60 號
	代 表 人 姓 名	(1)瑪蒂·索德斯壯 (2)堤摩·卡斯維

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

芬蘭國(地區) 申請專利，申請日期：1998.6.3. 案號：981258 ， 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (/)

製造陽離子型澱粉溶液已經發展了數種不同的方法。傳統所使用的陽離子劑為三價或四價的氮複合物，該氮複合物包含有與澱粉的 OH^- 基有效反應之能力的反應官能基。此類取代基例如可能是環氧或是氯醇基團。除了 OH^- 基之外，氧化的澱粉同樣也可能具有羰基和羧基當作反應基來反應。

今日最常使用的陽離子劑是 2,3-環氧丙基三甲基氯化銨，又或者是具有氯醇官能性質的相對應陽離子劑。這些複合物特徵為它們能夠與澱粉的 OH^- 基建立起醚鏈結。因此，他們與澱粉反應以致在一非常寬的 pH 範圍上成為穩定的複合物。它們為非常的穩定特別是在鹼性的 pH 範圍上。此一性質在長期儲存期間是個優點，因為高的 pH 值使產品增加了對微生物侵襲的抵抗力。

根據它們的製備技術，陽離子化方法可以分類成三種主要的種類：

1. 濕式方法

在這種方法中，陽離子化是在水介質中進行，在該水介質中澱粉在全程時間可能是泥漿狀的形式，因此導致了同類形式的泥漿狀陽離子化。再者，在陽離子化期間澱粉可能會部分地或全部溶解。後者製程稱之為膠狀陽離子化。

2. 乾式陽離子化

此方法特徵為澱粉在全程時間保持粉末形式。固體含量可能上升到非常高(甚至高過 85%)，而同時取代程度(DS)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (7)

通常停留在小於 0.3。

3. 溶劑陽離子化

在本文中，使用例如為乙醇的有機溶劑來取代水作為液體的介質。一般是儘量避免在溶劑介質中溶解澱粉，藉此可能得到粉末形式的陽離子型產物。然而，在介質中澱粉的溶解或許無法完全排除。

大部分的工業規模中，今日所使用的陽離子化製程是根據上述提及之濕式或乾式的澱粉製備方法。在濕式方法上，主要為使用基於泥漿狀陽離子化技術為主的方法。使用例如為乙醇做介質的陽離子化方法需負擔高的操作成本。它們的製程投資成本擴大，亦即藉由溶劑的再生以及增加了起火的危險和職業安全的因素。

在濕式方法上，當目標設定為相對低的取代程度 ($DS < 0.1$)，及當將因此所獲得的陽離子型澱粉產物被處理成泥漿狀或粉末狀的出貨包裝形式時，一般是傾向於採用泥漿狀陽離子化為較佳。當所欲為一個高的取代程度 (DS 從 0.1 到 1.0) 時，主要為使用膠狀的技術以及使用提升製程的溫度。在這個例子中，陽離子型產物總是在一溶解的形式中。

在懸浮和泥漿狀的陽離子化中，在水中將澱粉泥漿狀化以獲得添加陽離子劑之約 40-43% 固體含量的懸浮液。同時，藉由添加氫氧化鈉以將 pH 控制在約 pH11-12，而溫度為保持在約 40-45°C。在這些條件下，進行陽離子化約 6-16 小時。在整個陽離子化製程期間澱粉維持泥漿狀的形式。

五、發明說明(三)

在製備陽離子內部和表面尺寸中，此技術為主要的方法，而澱粉具有小於 0.1 的 DS 值，典型為小於 0.05。

濕式方法的特徵性質為，當取代程度(DS)升高到大致上高於 0.1 時，澱粉微粒開始破碎並且所產生的陽離子型澱粉開始膨脹和部分地溶解到作為製程介質的水中。當藉由過濾而分離為乾燥粉末時，並不有利。然而，在大部分的使用中小於 0.1 的 DS 值是相當足夠。

但是在有的使用中澱粉需要具有實質上較強的陽離子型特性。此類使用例如為使用陽離子型澱粉作為一固定劑、一留存劑、一凝聚劑、一化學物脫水劑、一分散劑、一中性上膠促進劑或是其類似物。在此需要的取代程度在 0.1-1.0，或甚至更高的範圍之中，因而必須使用膠狀陽離子化技術來進行陽離子化作用。在使用此種方法中考慮到最大化的經濟性是讓取代程度為趨近於 1。

藉由使用一有機溶劑使進入中間相之澱粉的溶解度可以實質地降低或者甚至是完全免除。藉由溶劑陽離子化的方法，其有可能製造其中 DS 值趨近於 1 的高陽離子當量值之澱粉。

在陽離子化中澱粉的溶解度大體上是受到陽離子化溫度、所使用觸媒的種類與數量、以及所欲之取代程度 DS 的影響。同樣粉碎的程度也影響到澱粉的溶解度。高度氧化的澱粉能更快速地溶解。傳統上是使用氫氧化鈉或石灰作為觸媒。原則上任何可以使澱粉分離出質子的鹼性物都可以使用。

五、發明說明(4)

藉由乾式陽離子化其為可能直接獲得粉末狀的陽離子型澱粉，但是經由此種方法，比其它兩種方法更難以來達成相同高的取代程度。實際上，DS 數值高於 0.3 已經造成了困難。

在製備非常高的陽離子當量值之澱粉水溶液中，在陽離子化期間，澱粉的溶解為有利的。在這個方法中，在逐漸碎裂期間，全部澱粉顆粒將會完全地陽離子化，並且在實際上甚至為全體均質化。一般而言，該方法不會應用在乾式和溶劑式的陽離子化上。在本文中，非常高程度的陽離子化意謂著 DS 值在 0.1-1.0，在使用上述所提及的化學物中其相當於氮氣含量在 0.8-4.5%。

已知所欲較高氮氣含量，亦即 DS 值，越難以達成。此意謂著目標的 DS 值越高，則產率將越低。上述所說的理由一方面與澱粉結構中的位阻因素有關，而另一方面與在水、氫氧化鈉和熱的影響下該陽離子劑的水解有關，該水解是與陽離子化反應為逆向的反應。

在先前已知的陽離子化方法中，懸浮與泥漿狀的陽離子化中之陽離子化反應的產率約 70%(具有 DS 值為 0.05-0.1)，並且在膠狀陽離子化中產率約 90%而具有小於 0.3 的 DS 值，以及產率約 75%而具有高於 0.7 的 DS 值。在乾式陽離子化中，該產率比上面所提及的方法更高，但相信該方法只適用於獲得小於 0.3 的 DS 值。同樣地，並不知泥漿狀陽離子化對 DS 值高於 0.1 時為有用的，原則是因為過濾的問題。同樣可以藉由使用一高固體含量的反應環境來

五、發明說明 (5)

增加產率。在反應的混合物中減少水的數量降低了與水解反應競爭的可能性。先前此種策略已經應用在膠狀陽離子化上，例如在芬蘭專利第 94135 號和 WO 95/18157 中有敘述。

同樣地已知的連續操作之膠狀陽離子化方法 (JP 7-68281 和 JP 64-6001)，藉由該方法可以製造出具有小於 0.1 之 DS 值的陽離子化澱粉溶液。在這些方法中，產率已經低於 70%，且具有 DS 值為小於 0.1。

因此，使用先前已知的方法，不可能製備出具有 DS 值範圍在 0.1-1.0 中之高陽離子當量值的澱粉溶液且具有良好的產率。根據本發明的方法可以達此目標，在本方法中將要被陽離子化的澱粉，較佳為氧化澱粉，進行泥漿狀化以在陽離子劑的水性混合物中形成具有固體含量約 10-80% 的懸浮液，所使用的陽離子劑，例如 2,3-環氧丙基三甲基氯化銨或者是具有氯醇官能基的相等陽離子劑之數量為每公斤澱粉約 90-1100g，將觸媒添加到該泥漿狀物中，而陽離子劑與澱粉反應如此該反應是在 40-80% 的高固體含量之至少二個連續步驟下進行，較佳在 50-60%，在第一步驟中維持約 5-40°C 的溫度，且在第二步驟中維持 70-180°C 的溫度。獲得的陽離子型澱粉為一溶液。

在該反應的所有步驟之間，40-80% 的高反應固體含量具有相當大的決定性，50-60% 為有利的。在根據本發明的方法中，高反應固體含量連同三步驟的製程一起使用使製程中達到高於 95% 的高產率為可能的 (參照附圖 1)。

五、發明說明 (b)

添加觸媒作為最後的步驟且在一低溫下進行初步反應使陽離子劑的水解減少因而改良產率。在同時，降低了陽離子劑之鹼性觸媒熱分解的危險。

因此，根據本發明的方法在高反應固體含量中進行至少二個步驟，而以三個步驟較為有利，該方法包含的步驟有：在 5-40°C 下進行一冷的初步反應，溫度快速地上升到 70-180°C 的溫度上，而在低於 100°C 的溫度下進行後反應。本方法的所有步驟之間，較佳反應固體含量在 50-60%。

本方法的第一步驟是在 5-40°C 的相對低溫下進行冷反應的陽離子化，較佳在 15-35°C。當所欲 DS 值在 0.1-1.0 範圍中之時，在 40°C 以上的溫度並不有利，因為反應混合物可能在初步反應所需要的時間之間預先膠質化，因而轉換到下一個製程步驟會變得困難或者無法轉換過去。溫度在初步反應的產率上之效益說明在圖 2 中。陽離子化反應的實質部分，典型約 30-75%，發生在作為泥漿狀陽離子化的期間。此製程步驟的產率大體上受到所使用觸媒數量以及適時調整反應時間的影響，參見圖 1 和圖 2。觸媒適當的數量約 1-4% 的澱粉數量，較佳為 2-3%。原則上，該觸媒可以是任何一種能夠在水溶液中從澱粉分離出質子的強鹼。有利的是，鹼類和鹼土類的氫氧化物適合於達到此一目的。在冷反應步驟中的反應時間為 1-10 個小時，較佳在 3-6 個小時。

在冷反應步驟之後，該反應混合物的溫度快速地提高到 70-180°C，較佳在 80-140°C，因而可以避免該膠化反應

五、發明說明 ()

的高端黏度並且不需要高容積的攪拌器。藉由減少陽離子劑的熱分解，一短期間的溫度提高有助於反應產率。

快速提高溫度可以在一反應器中進行，其為使用直接加熱或間接的蒸氣加熱之特定熱交換器。該陽離子化反應的實質部分反應，約 20-60%是在膠化陽離子反應之提升溫度時發生。由於快速地提升溫度，該反應混合物將同時轉換成溶液型態。

如本製程中的最後步驟，利用在一溶液型態中進行後反應是有利的，在該溶液型態中可以完成陽離子化反應。此步驟更加改良製程的產率約為 5-10%。在此步驟之後，在產物中不會發現有環氧樹脂的殘留物。環氧樹脂殘留物在高度乾式陽離子型澱粉產物中通常是一個困擾。

據此，整個製程是一種結合了泥漿狀和膠狀陽離子化方法優點的濕式陽離子化方法。以傳統膠狀陽離子化的方法，要將大量的負電澱粉陽離子化成一高 DS 值且同時獲得好的產量是困難，或甚至是不可能的。根據本發明的方法在此方面不被限制，反而使得幾乎任何型態的澱粉(帶負電的澱粉、交聯的澱粉、被氧化的澱粉等等)都能被處理成取代程度 DS 在 0.1-1.0 範圍內的陽離子化澱粉溶液，且溶液中具有高固體含量。在該方法中，視 DS 目標範圍而定(DS=0.1-1.0)，反應的產率在 75-95%的範圍之間變化。一般而言，當 DS 值為小於 0.4 時該產率會高於 90%。

視該條件和所需要的 DS 值而定，反應混合物的固體含量在 40-80%的範圍之間變化，較佳在 50-60%之間。

88129

五、發明說明(8)

實例 1

使用下面所指定的鹼性配方來進行一系列測試樣品。
設定目標為獲得 0.2 的 DS 值。

澱粉	2180g
陽離子劑	460g
水	2300g
氫氧化鈉(50%濃度)	33-100g

澱粉在一水與陽離子劑(2,3-環氧丙基三甲基氯化銨)的混合物中泥漿狀化並且加入氫氧化鈉。可改變氫氧化鈉的數量(為澱粉數量的 1-3%)、攪拌溫度(20-35°C)、冷的初步反應時間(1-6 小時)和蒸氣溫度(120-150°C)。在蒸氣加熱之前、在立即加熱後和在二小時後分析氮氣含量。因此，由變數的平均數值和範圍所獲得一組量測數據顯示在表 1 中。

表 1

	陽離子化製程		
	初步反應	加熱	後反應
氮氣[%]	0.60±0.17	1.20±0.07	1.30±0.03
產量[%]	37±11	80±5	88±3
反應進度[%]	42±13	91±5	100
在總反應中的相對比率[%]	42±13	49±6	9±5

實例 2

在含有 1985ml 水和於實例 1 中所提之 360g 陽離子劑的混合物中，將 2270g 的澱粉泥漿狀化加入。385g 氫氧化鈉(10%濃度)。混合物在 30°C 下攪拌 5 小時。隨後用蒸氣

五、發明說明(9)

(120°C)加熱該混合物。將該混合物冷卻。在加熱之前、在立即加熱後和加熱之後 1 小時來量測該混合物之氮含量的百分比。結果列在表 2 中。設定的目標是獲得 0.15 的 DS 值。

表 2

	陽離子化製程		
	初步反應	加熱	後反應
氮氣[%]	0.5	1.0	1.1
產量[%]	38	88	95
反應進度[%]	40	93	100
在總反應中的相對比率[%]	40	53	7

實例 3

在含有 530ml 水和 610g 陽離子劑(參照實例 1)的混合物中，將 1060g 的澱粉泥漿狀化。加入 197g 的氫氧化鈉(10%濃度)。使混合物在 35°C 下反應 5 小時。用蒸氣(140°C)加熱該混合物且使其冷卻到室溫。使用在先前實例中相同的方法來量測該混合物中氮氣含量的百分比。結果列在表 3 中。設定的目標是獲得 0.5 的 DS 值。

表 3

	陽離子化製程		
	初步反應	加熱	後製程反應
氮氣[%]	2.0	2.3	2.4
產率[%]	58	70	75
反應進度[%]	77	93	100
在總反應中的相對比率[%]	77	16	7

五、發明說明(10)

實例 4

在不同的溫度下使用下面所指定的鹼性配方來進行一系列測試樣品。設定目標為獲得 0.2 的 DS 值。

澱粉	1680g
陽離子劑	1600g
水	1650g
氫氧化鈉(50%濃度)	72g

該混合物是以先前實例的方法做相似地處理。在不同溫度下將冷的初步反應進度列在表 4 中。設定目標為獲得 0.9 的 DS 值。

表 4

溫度	25°C			30°C			35°C		
	反應時間 [小時]	N [%]	DS	產率 [%]	N [%]	DS	產率 [%]	N [%]	DS
1	1.3	0.18	19	1.3	0.17	19	1.4	0.19	21
2	1.4	0.19	21	1.6	0.22	24	1.7	0.25	27
3	1.5	0.21	23	1.8	0.26	29	2.0	0.30	34
4	1.7	0.24	27	2.0	0.30	33	2.3	0.35	39
5	1.7	0.24	27	2.2	0.32	36	2.5	0.40	45
6	1.8	0.26	29	2.3	0.35	39	2.8	0.45	51
7	1.9	0.28	31	2.4	0.38	42	3.0	0.51	57

在 30°C 處理溫度上所進行的一系列測試樣品中，在加熱(在 125°C)之後，氮氣含量百分比決定為 3.6%(75%產率)。在總反應完成中製程步驟的相對比率(76%、19%、5%)與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

表 3 中所列出的相同。

實例 5

使用實例 1 中的配方，改變固體含量和觸媒的數量作為產率的變數來進行一系列測試樣品。使用固定溫度(130℃)的加熱蒸氣，其設定目標是獲得相同的取代程度(0.2 的 DS 值)。結果顯示在圖 1 中。

實例 6

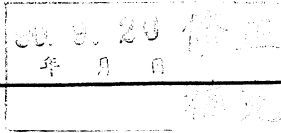
在不同的溫度下使用下面的反應配方來進行冷的初步反應之一系列測試樣品：

澱粉	2410g
陽離子劑	510g
水	2000g
氫氧化鈉(50%濃度)	82g

結果列在表格 5 和附圖 2 中。

表 5

溫度	20℃		25℃		30℃		30℃		
	處理時間 [小時]	N [%]	產率 [%]	N [%]	產率 [%]	N [%]	產率 [%]	N [%]	產率 [%]
1		0.55	31	0.65	37	0.74	42	0.78	45
2		0.68	39	0.74	42	0.84	49	0.97	57
3		0.71	40	0.87	51	0.94	55	1.07	64
4		0.83	48	0.88	51	0.98	58	1.14	68
5		0.82	47	0.93	54	1.04	62	1.23	75
6		0.87	51	0.96	56	1.09	65	1.29	79



五、發明說明 ()

在加熱(在 120°C)之後，25°C 測試樣品的氮氣含量(經 6 小時的處理時間)為 1.51%(具有 95%的產率)。在總反應中製程步驟的相對比率為 59%、38%、3%。

圖式簡單說明

圖 1 為顯示對不同 NaOH 數量，總反應之產率對固體含量的圖表；及

圖 2 為表示對不同溫度，初步反應之產率對時間的圖表。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

一種製造高陽離子型澱粉溶液的方法

本發明是有關於用來製備高陽離子當量值(具有 DS 值為 0.1-1.0)之澱粉溶液的方法。將要被陽離子化的澱粉(以被氧化的澱粉較為有利)泥漿狀化以在陽離子劑的水性混合物中形成 10-80%固體含量的懸浮液。在陽離子化中，例如 2,3-環氧丙基三甲基氯化銨或是相等於氯官能基陽離子劑，每公斤的澱粉固體使用約 90-1100g 的陽離子劑，且將觸媒加入泥漿狀物中。本反應是在 40-80%的高固體含量上且於至少二個連續步驟中進行，較佳在 50-60%，在第一步驟中維持約 5-40°C 的溫度，且在第二步驟中維持約 70-180°C 的溫度。

英文發明摘要 (發明之名稱：Method for manufacturing high-cationic starch solutions)

The invention relates to a method for producing starch solutions of high cation equivalent value (with a DS of 0.1 - 1.0). The starch to be cationized, advantageously an oxidized starch, is slurried to form a suspension of about 10 - 80 % solids content in an aqueous mixture of a cationizing agent. In the cationization 2,3-epoxypropyltrimethylammonium chloride or an equivalent chlorohydrin-functional cationizing agent is used by about 90 - 1100 g per kg starch solids, and a catalyst is added to the slurry. The reaction is carried out at a high solids content of 40 - 80 %, preferably 50 - 60 %, in at least two successive steps, in the first of which a temperature of about 5 - 40 °C is maintained, and in the second step a temperature of about 70 - 180 °C.

六、申請專利範圍

1.一種用於製備高陽離子當量值(具有 DS 值為 0.1-1.0)之澱粉溶液的方法，在該方法中將要被陽離子化的澱粉，進行泥漿狀化以在陽離子劑的水性混合物中形成 10-80%固體含量的懸浮液，每公斤的澱粉固體使用 90-1100g 之陽離子劑，將觸媒加入泥漿狀物中，且使得陽離子劑與澱粉反應，其特徵在於反應是在 40-80%的高固體含量下於至少二個連續步驟中進行，在第一步驟中維持在 5-40°C 的溫度，且在第二步驟中 70-180°C 的溫度。

2.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中第一反應步驟是在 15-35°C 的溫度下且反應固體含量在 40-80%間進行。

3.根據申請專利範圍第 2 項的方法，其中反應固體含量為 50-60%。

4.根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項的方法，其中第一反應步驟是在 1-10 小時的時間內進行。

5.根據申請專利範圍第 4 項的方法，其中第一反應步驟是在 3-6 小時的時間內進行。

6.根據申請專利範圍第 4 項的方法，其中第一反應步驟是在為總反應之 30-75%的相對比率下進行。

7.根據申請專利範圍第 5 項的方法，其中第一反應步驟是在為總反應之 30-75%的相對比率下進行。

8.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中第二反應步驟是在 80-140°C 的溫度下且反應固體含量在 40-80%間進行。

六、申請專利範圍

9.根據申請專利範圍第 8 項的方法，其中反應固體含量為 50-60%。

10.根據申請專利範圍第 8 項的方法，其中藉由使用高能量強度，將反應混合物的溫度提高以進行第二反應步驟。

11.根據申請專利範圍第 10 項的方法，其中使用蒸氣加熱。

12.根據申請專利範圍第 11 項的方法，其中使用直接蒸氣加熱。

13.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中藉由使用高能量強度將反應混合物的溫度提高以進行第二反應步驟，藉此在該溫度提高步驟之間，反應進度的相對比率為 20-60%。

14.根據申請專利範圍第 13 項的方法，其中在立即接在第二步驟之後的第三反應步驟中，陽離子化反應是在降低的溫度下來完成，進行第三步驟為少於 8 小時。

15.根據申請專利範圍第 14 項的方法，其中進行第三步驟 1-2 小時。

16.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中作為觸媒的鹼金屬或鹼土金屬氫氧化物的使用數量為澱粉數量的 1-4%。

17.根據申請專利範圍第 16 項的方法，其中觸媒的使用數量為澱粉數量的 2-3%。

18.根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中澱粉為被氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

化的澱粉。

19. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中陽離子劑為 2,3-環氧丙基三甲基氯化銨或是相等於氯醇官能基的陽離子劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

公告本

88115017

對不同 NaOH 數量下，總反應之產率對固體含量圖

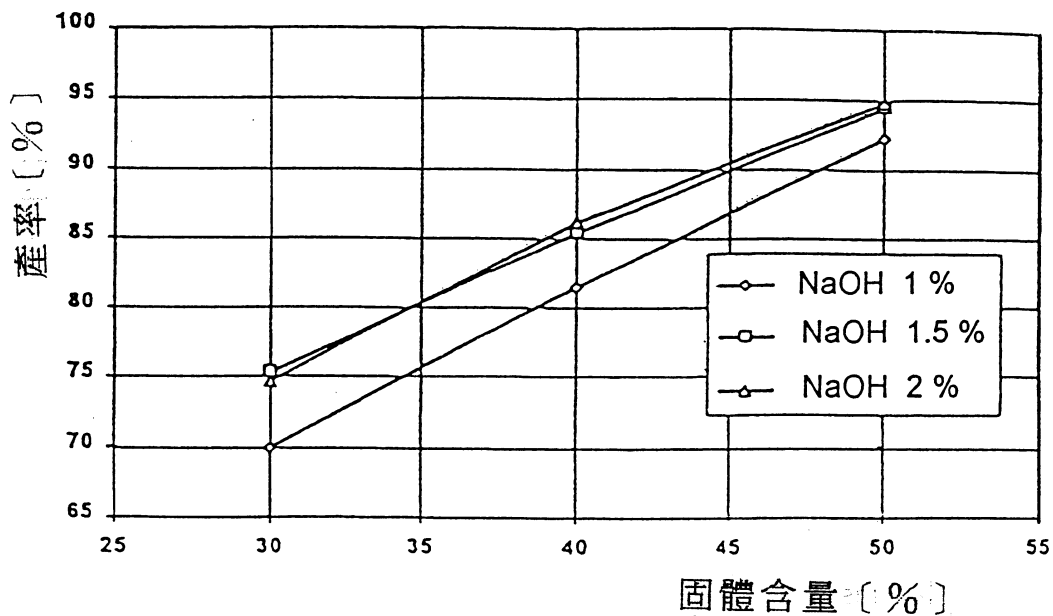


圖 1

對於不同溫度，初步反應之產率對時間圖

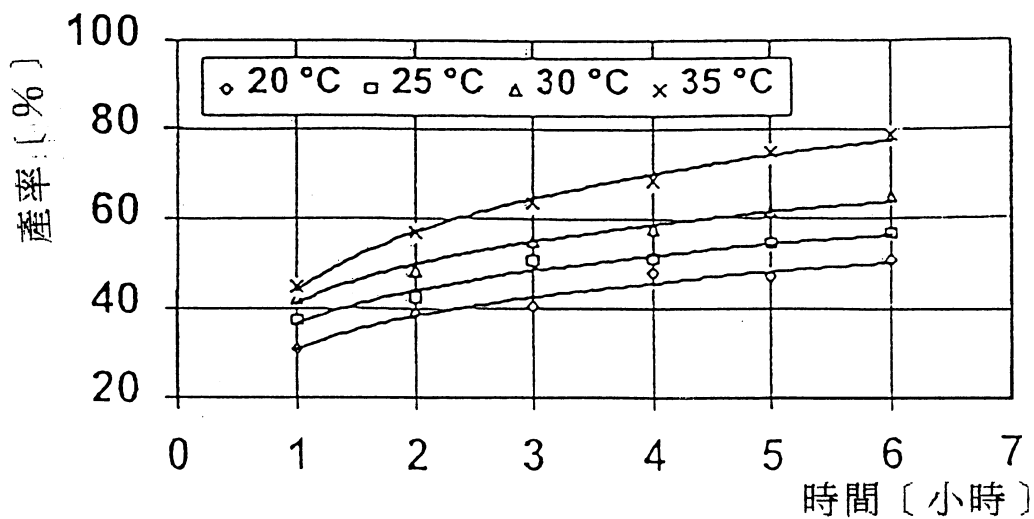


圖 2