



F I 000113875B



SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 113875 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

30.06.2004

(51) Kv.lk.7 - Int.kl.7

C08B 31/16, 31/10, C07H 15/04

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20020313

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

15.02.2002

(24) Alkupäivä - Löpdag

15.02.2002

(41) Tullut julkiseksi - Blivt offentlig

16.08.2003

(73) Haltija - Innehavare

1 •Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Vuorimiehentie 5, 02044 VTT, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Mikkonen, Hannu, Puistokuja 12 A, 05200 Rajamäki, SUOMI - FINLAND, (FI)

2 •Peltonen, Soili, Sointulantie 33, 05200 Rajamäki, SUOMI - FINLAND, (FI)

3 •Gädda, Thomas, Munkkiniemen puistotie 20 B 23, 00330 Helsinki, SUOMI - FINLAND, (FI)

(74) Asiamies - Ombud: Seppo Laine Oy
Itämerenkatu 3 B, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Uudet tärkkelysjohdannaiset ja menetelmä niiden valmistamiseksi
Nya stärkelsederivat och förfarande för deras framställning**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE 19924771 A, US 4968785 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö liittyy uusiin transglykosylaatiotuotteisiin ja niiden valmistamiseen. Keksinnön mukaiset transglykosylaatiotuotteet on valmistettu tärkkelysjohdannaisista, kuten tärkkelyksen estereistä tai eettereistä. Tuotteet saadaan aikaan saattamalla tärkkelysjohdannainen reagoimaan alkoholin kanssa happaman katalyytin läsnäollessa. Muodostuva tuote erotetaan saostamalla tai haihduttamalla pois reagoimaton alkoholi. Keksinnön mukaisissa tuotteissa yhdistyvät tärkkelysjohdannaisen hyvät ominaisuudet, kuten esterien erinomainen vedenkesto, ja transglykosidi-tuotteiden muunneltavuus. Tuotteita voidaan käyttää liima-aineina, jolloin ne esim. formuloidaan kuumasulaliimoiksi, sekä komonomeereina, esipolymeereinä tai makroinitiaattoreina polymeerien valmistuksessa.

Uppfinningen avser nya transglykosyleringsprodukter och framställningen av dessa. Transglykosylerings-produkterna enligt uppfinningen är framställda av stärkelsederivat, såsom stärkelseestrar eller -etrar. Produkterna tillhandahålles genom omsättning av ett stärkelsederivat med alkohol i närvaro av en sur katalysator. Den bildade produkten avskiljs genom utfällning eller genom indunstning av oreagerad alkohol. I produkterna enligt uppfinningen förenas stärkelsederivatens goda egenskaper, såsom estrarnas utmärkta vattenhållfasthet, och transglykosid-produkternas modifierbarhet. Produkterna kan användas såsom limämnen, varvid de t.ex. formuleras till hot melt -lim, samt såsom komonomerer, i förpolymerer eller såsom makroinitiatorer vid tillverkningen av polymerer.

Uudet tärkkelysjohannaiset ja menetelmä niiden valmistamiseksi

Esillä oleva keksintö liittyy transglykosylaatiotuotteisiin ja niiden valmistamiseen. Etenkin keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 johdannon mukaisia transglykosylaatiotuotteita ja
5 patenttivaatimuksen 12 johdannon mukaista menetelmää tällaisten tuotteiden valmistamiseksi.

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 11 mukaisia uusia oligomeerejä, uusien tärkkelysjohdannaisten käyttöjä, sekä patenttivaatimuksen 22 mukaista, sisäistä
10 etyleeniglykolieetteriä.

Tärkkelyksen transglykosylaatiotuotteet ovat ennestään tunnettuja. Natiivitärkkelyksestä on valmistettu transglykosylaatiotuotteita saattamalla tärkkelys reagoimaan erilaisten alkoholien, kuten metanolin, butanolin, etyleeniglykolin, propyleeniglykolin tai glyserolin,
15 kanssa happamissa olosuhteissa, jolloin muodostuu alkyyliglukosidi-yhdisteitä, joita tässä yhteydessä myös kutsutaan ”transglykosylaatio” -tuotteiksi. Niissä on eetterisidoksen kautta anhydroglukoosiyksikön 1-hiileen liittynyt alkyyli- tai hydroksialkyyliryhmä. Vastaavia tuotteita on myös valmistettu tärkkelyksen monomeeristä, eli glukoosista.

20 Tunnetussa tekniikassa, jossa on tähdätty oligomeerisiin tuotteisiin, on transglykosylaatiolla ensin tuotettu butyyli-glukosideja. Valmistuksen lähtöaineena on ollut glukoosi tai tärkkelys. Kun tärkkelystä on käytetty, on jouduttu käyttämään painetta, 4×10^5 Pa, ja 140 °C:n lämpötilaa. Glukoosista lähdettäessä voidaan toimia normaalipaineessa.

25 Butyyli-glukosideista on edelleen valmistettu alkyylipolyglukosideja antamalla butyyli-glykosidien reagoida toisen, tavallisesti pitkäketjuisen alkoholin kanssa. Tällöin reaktion ensimmäisessä vaiheessa käytetty alkoholi (butanoli tai metanoli) on korvautunut toisen vaiheen pidempiketjuisella alkoholilla. Toisessa vaiheessa on käytetty painetta 2×10^3 Pa ja 120 °C:n lämpötilaa. Tuotteet ovat olleet pinta-aktiivisia aineita eri käyttösovelluksiin.

30 Anhydroglukoosin ketjunpituus – polymeroitumisasteena (DP) ilmaistuna – on ollut 1-7 eli sen molekyyli-paino on ollut maksimissaan $1151 + (\text{hydroksi})_n$ alkyylioksidiketju.

Edellä esitettyä tekniikkaa on kuvattu julkaisussa Manfred Biermann, Karl Schmid und
35 Paul Schulz, ”Alkylpolyglucoside - technology und Eigenschaften”, Starch/Stärke 45 (1993) Nr. 8 S. 281-288.

Transglykosylaatiotekniikka on myös käytetty pinta-aktiivisten aineiden valmistamiseen hieman eri reaktiotietä käyttämällä. Niinpä diolilla tai glyserolilla transglykosylaatioreaktio on suoritettu monomeeriesteelle asti, saatu tuote on toisessa vaiheessa käsitelty etyleenioksidilla tai propyleenioksidilla polyeetteriketjun valmistamiseksi, ja kolmantena
 5 vaiheena on ollut eetterin esteröinti rasvahapolla. Tällöin on saatu tuotteeksi poly-alkoksyloidun polyoliglykosidin rasvahappoesteri (M.M. Bean, C.L. Mehlretter, C.A. Wilham and T.A. McGuire, "Fatty esters of polyalkoxylated polyol glycosides as bread additives", Food Prod. Dev. 1973, Vol. 7, p. 30-32; F.H.Otey, C.L. Mehlretter, C.E. Rist, "Polyoxyethylene Ethers of Some Polyol Glycosides and Their Fatty Esters", J. Am. Oil
 10 Chem. Soc., 1963, Vol 40, p. 76-78; ja Peter E. Throckmorton, Richard R. Egan and David Aelony, Gayle K. Mulberry, Felix H. Otey "Biodegradable Surfactants Derived from Corn Starch", J. Am. Oil Chem. Soc., 1974, Vol 54, p. 486-494)

Pinta-aktiivisia aineita on valmistettu myös suorittamalla transglykosylaatio glyserolilla
 15 monomeeriesteelle asti ja esteröimällä saatu tuote rasvahapolla (K.M. deCossas, R.O. Feuge, J.L. White, SR. and L.W. Mazzeno, JR., "Grude Glycerol Clucoside Esters of Cottonseed Oil: Preliminary Cost Analysis", J. Am. Oil Chem. Soc. 1978, Vol 55, p. 567-571; ja R.O. Feuge, Mona Brown, J.L. White, "Surface Activity of Glycerol Glycoside Palmiates", J. Am. Oil Chem. Soc., 1972, Vol 49, p. 672-673)

20 Tunnettua tekniikkaa on esitetty myös patenttikirjallisuudessa. Niinpä US-patentissa 4.011.389 on selostettu, miten ei-ionisia pinta-aktiivisia aineita voidaan valmistaa tärkkelyksestä tai dekstroosista suorittamalla transglykosylaatio propyleeni-glykolilla tai metoksietanolilla ja saattamalla tuote sitten reagoimaan alkyyliepoksien (esim. 1,2
 25 epoksidekaanin) tai muiden epoksyyhdisteiden kanssa.

DE-patentissa 19714166 on esitetty perunatärkkelyksen transglykosylaatio glyserolilla käyttämällä katalyyttinä sulfomeripihkahappoa. Tuotteen molekyylipaino oli 16.000. Sitä käytettiin 16 % -liuoksena mainitussa sovelluksessa.

30 Pinta-aktiivisten aineiden lisäksi transglykosylaatiotuotteille on myös ehdotettu muita käyttöjä. Alkydien valmistamiseksi on ensin suoritettu transglykosylaatioreaktio etyleeniglykolilla monomeeriesteelle ja tuotteesta on sitten valmistettu erilaisia alkydihartseja (W.J. Mckillip, J.N. Kellan, C.N. Impola, R.W. Buckney, "Glycol
 35 Glycosides in Alkyds", J. Paint Technol. Vol. 42, No. 544, May 1970, p. 312-319).

Tärkkelyksen etyleeniglykoli- ja glyserolipohjaisia transglykosylaatiotuotteita on myös käytetty polyeetteröityinä jäykkien uretaanivaahtojen valmistukseen. Transglykosylaatio

on suoritettu tunnettuun tapaan ja tuotteen on annettu reagoida propyleeniglykolin kanssa polyeetterin valmistamiseksi ja tätä on käytetty polyolikomponenttina reaktiossa diisosyanaattien kanssa.

- 5 Täydellisyyden vuoksi mainittakoon vielä, että tärkkelyksen transglykosylaatio etyleeniglykolin ja glyserolin kanssa on suoritettu myös ekstruusioteknisesti. Ekstruusioteknisesti tuotetuista etyleeniglykoliglukosideista on valmistettu edelleen propyleeniglykolin kanssa polyeetteri ja sitä on käytetty polyuretaanivaahtojen valmistukseen.
- 10 Tunnetussa tekniikassa transglykosylaatiotuotteita on siten pääasiassa valmistettu natiivitärkkelyksestä, jolloin reaktio on suoritettu olosuhteissa, jotka aikaansaavat tärkkelys-
- ketjujen pilkkoutumisen glukoosimonomeereiksi tai glukoosioligomeereiksi, jotka sisältävät muutamia anhydroglukoosiyksiköitä. Tämän tyyppiset yhdisteet ovat olleet käyttö-
- 15 kelpoisia pinta-aktiivisina aineina, koska anhydroglukoosiryhmään on saatu liitetyksi hydrofobinen alkyyliketju. Ennestään tunnetaan monomeerisen metyyli-glykosidin käyttäminen hot melt -liimana, mutta muita liima-ainesovelluksia ei ole ehdotettu.

DE-hakemusjulkaisussa 19924771 A1 on kuvattu menetelmä, jossa ensin valmistetaan hydroksialkyyliitärkkelys tai sen seos hydroksietyyliitärkkelyksen kanssa. Tämä tuote on

20 sitten transglykosyloitu alempien alkoholien, kuten metanolin, etanolin, propanolin tai butanolin, kanssa. Tuotetta on käytetty polyuretaanituotteiden valmistuksessa. Tuote on vesiliuokoinen eikä julkaisussa ole mitään mainintaa liima-ainekäytöstä. US-patenttijulkaisussa 4 968 785 on puolestaan kuvattu kationisten glykosidien valmistusta kationisesta tärkkelysderivaatista. Tuotteiden käyttöä ei ole mainittu.

25 Tekniikan tasoon liittyy epäkohtia, jotka rajoittavat tunnettujen tuotteiden käyttökelpoisuutta. Natiivitärkkelyksestä saadut transglykosyloidut monomeerit tai oligomeerit ovat veteen liukenevia, näinhän pinta-aktiivisten aineiden tulee olla, eivätkä ne siksi sovellu sellaisiin kohteisiin, joissa tarvitaan vedenkestoa tai hyvää vesihöyrybarrieria. Sama

30 koskee DE-hakemusjulkaisun 19924771 mukaisia tuotteita. Koostumusten vedenkestoa voitaisiin periaatteessa parantaa sekoittamalla niihin esim. tärkkelysasetta, mutta koska transglykosyloidut tärkkelysmonomeerit tai -oligomeerit eivät kykene plastisoimaan tärkkelysestereitä, koostumuksiin on samalla lisättävä plastisointiainetta, mikä nostaa valmistuskustannuksia.

35 Transglykolysoinnin reaktiolämpötilan mukaan monet tunnetut koostumukset ovat lisäksi värillisiä ja liukset on erikseen valkaistava aktiivihiehellä, ennen kuin ne voidaan ottaa käyttöön.

Natiivitärkkelyksestä saadussa anhydroglukoosiyksikössä on 4-hiilen OH-ryhmän lisäksi 3 vapaata hydroksyyli-funktiota. Tästä syystä tällaisen transglykosyloidun monomeerin käyttäminen polymeerien yksikkönä johtaa polymeroinnissa hallitsemattomaan tilanteeseen, jossa polymeeriketju saattaa kasvaa mistä vain hydroksyylistä. Tuloksena saadaan usein erilaisia haaroittuneita ja ristisilloitettuja rakenteita.

Tärkkelyksen luontainen polymeerirakenne ja korkea molekyyli-paino asettavat rajoituksia uusien polymeerien työstettävyydelle.

10 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuun tekniikkaan liittyvät epäkohdat ja saada aikaan uudenlaiset tärkkelyspohjaiset tuotteet, jotka natiivitärkkelystä paremmin soveltuvat esim. liimoihin ja polymeerien rakenneyksiköiksi.

Keksinnön mukaan transglykosylointituotteet valmistetaan tärkkelysjohdannaisista, nimittäin tärkkelysestereistä. Kokeemme on etenkin suoritettu näillä johdannaisilla ja olemme yllättäen voineet todeta, että tärkkelysasettiin esteriryhmät säilyvät anhydroglukoosi-yksikössä transglykosylointi-reaktion aikana. Saatavilla tuotteilla on siksi tärkkelysjohdannaisien tunnetusti hyvät ominaisuudet, kuten esterien erinomainen vedenkesto – tämä koskee etenkin korkean polymerointiasteen ja korkean substituutioasteen johdannaisia – yhdistettynä transglykosidituotteiden muunneltavuuteen sekä alkyyl- tai hydroksialkyylieetteriryhmän tuomaan sisäiseen pehmitykseen, joka tekee tuotteesta pehmeän ja työstettävän.

25 Vaikka tuotteet säilyttävät lähtöaineen perusominaisuudet, transglykolysoinnilla voidaan kuitenkin vaikuttaa anhydroglukoosiyksikön esterointiprofiiliin. Yllättäen on näet myös voitu havaita, että primaaristen ja sekundaaristen hydroksyylien esteriryhmien suhdetta voidaan muuttaa transglykosyloinnilla.

Keksinnön mukaiset tuotteet voidaan valmistaa yksinkertaisesti muodostamalla tärkkelysjohdannaisen ja eetteröivän alkoholin seos, jota sekoitetaan ja lämmitetään, kunnes saadaan kirkas sulate tai seos. Reaktion katalysoimiseksi alkoholiin lisätään katalyyttinen määrä hapanta ainetta, kuten rikkihappoa. Reaktion jälkeen transglykosyloitu tuote otetaan talteen. Valmistettaessa esteripohjaisia tuotteita, transglykosyloitu tuote on – tärkkelysjohdannaisen substituutioasteen mukaan – veteen huonosti liukeneva tai liukenematon, jolloin tuote voidaan erottaa seoksesta yksinkertaisesti saostamalla se veteen. Vaihtoehtoisesti transglykosyloitu tuote otetaan talteen haihduttamalla alkoholi pois.

Keksinnön avulla saatavat tuotteet ovat uusia. Esimerkkinä erityisen edullisesta yhdisteestä mainittakoon asetyloitu anhydroglukoosi-oligomeeri, joka sisältää 2 – 300, esimerkiksi 2 – 100, anhydroglukoosiryhmää.

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaisille tuotteille on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

5 Keksinnön mukaiselle menetelmälle on puolestaan tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 12 tunnusmerkkiosassa.

Keksinnön mukaiset käytöt on esitetty patenttivaatimuksissa 15 ja 18 – 21.

10 Keksinnöllä saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä vaihtelemalla transglykosyloidun tuotteen polymerointiastetta (DP) ja anhydroglukoosiyksiköiden substituutioastetta (DS) voidaan keksinnön avulla saada aikaan mitä erilaisimpia ominaisuuksia. Alhaisen substituutioasteen ja/tai alhaisen polymerointiasteen tuotteet ovat suhteellisen hyvin veteen liukenevia.

15 Esillä olevan keksinnön mukaisia tärkkelysasettiin transglykosylaatiotuotteita voidaan käyttää liimoissa sekä hydrofobisena pinnoitteena. Niistä voidaan etenkin valmistaa kuumasulaliimoja (hot melt adhesives), jolloin tuote plastisoidaan sopivalla pehmittimellä. Transglykosylaatioreaktion olosuhteita ja reaktioaikaa sekä reagenssimääriä varioimalla
20 voidaan vaikuttaa tuotteen molekyyli-painoon ja esteröivän ryhmän (esim. asetyylin) sisältöön, mikä mahdollistaa liiman ominaisuuksien muuntelun (viskositeetti, tarraavuus, sulamislämpötila, hydrofobisuus). Kuumasulaliimoissa yleisesti esiintyviä lisäaineita voidaan käyttää, mutta muutoinkin saadaan aikaan hyvä liimautuminen. Liukoliimoja
25 voidaan valmistaa sellaisista transglykosylaatiotuotteista, jotka on saatu vesiliukoisista tärkkelysjohdannaisista tai jotka transglykosylaatioreaktion seurauksena tulevat vesiliukoisiksi.

Hyviä liimaustuloksia saadaan mm. silloin, kun on sekoitettu kahta eri molekyyli-painoista tärkkelysjohdannaisen (esim. tärkkelysasettiin) transglykosylaatiotuotetta, jolloin toinen tuo liimalle jäykkyyttä ja toinen tarttuvuutta. Sekoittamalla kahta rakenteeltaan
30 samantyyppistä tuotetta saavutetaan myös se etu, ettei tule kompatibiliteettiongelmia komponenttien kesken, mikä näkyy liiman sameutena ja vaikuttaa huonontavasti liimaustuloksiin.

Olemme todenneet, että tärkkelysjohdannaisen funktionaaliset ryhmät, etenkin esteriryhmät, suojaavat tuotteet värinmuutokselta transglykosyloinnin aikana. Valmistettavat
35 koostumukset ovat siksi valkoisia, eikä niitä tarvitse erikseen puhdistaa eikä käsitellä aktiivihiehellä. Koska tuotteet ovat valkoisia, niillä voidaan liimata esim. sellaisia paperi- tai kartonkituotteita, joiden opasiteetti on suhteellisen huono.

Mitä tulee transglykosylaatiotuotteen rakenteeseen ja tuotteen biohajoavuuteen, esillä olevan keksinnön mukaan reaktiota voidaan ohjata siten, että vaikutetaan C6-hiilessä olevan asetaattiryhmän säilyvyyteen/pilkkoutumiseen. Kirjallisuudessa on osoitettu, että C6-hiilessä olevalla asetaattiryhmällä on entsyymaattista biohajoavuutta alentava vaikutus.

5

Tärkkelysasettiin transglykosylaatiotuotteita voidaan käyttää myös polymeerien valmistuksessa, esim. makroinitiaattoreina renkaanavaavassa polymeroinnissa tai oligomeerien kytkennässä tärkkelystuotteisiin. Tuotteen esterointiasteella (yleensä asetylointiasteella) voidaan vaikuttaa syntyvän polymeerin laatuun. Polymerointitavan mukaan tuotteilla on erilaiset sulamis- ja lasisiirtymälämpötilat. Alhaisen sulamispisteen tuotteita voidaan käyttää sulateliimoissa sellaisinaan ilman ulkoisia pehmittimiä. Korkeamman sulamislämmön tuotteet vaativat pehmytyksen.

10

Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selityksen ja muutaman esimerkin avulla.

15

Kuten yllä on selostettu, keksinnön tärkkelyspohjainen komponentti on ”tärkkelysjohdannainen”. Tällä tarkoitetaan tärkkelyksestä kemiallisella reaktiolla saatavaa tuotetta, jonka anhydroglukoosiyksiköistä ainakin osassa on hydroksyylifunctioita modifioivia ryhmiä. Tyypillisesti tärkkelysjohdannainen on natiivista tärkkelyksestä, hydrolysoidusta tärkkelyksestä, hapetetusta tärkkelyksestä, silloitettusta tärkkelyksestä tai gelatinoidusta tärkkelyksestä valmistettu tärkkelysesteri, tärkkelyseetteri, tärkkelyksen sekaesteri/eetteri tai oksastettu tärkkelys. Tärkkelys puolestaan voi pohjautua mihin tahansa luonnon tärkkelykseen, jonka amyloosipitoisuus on 0 - 100 % ja amylopektiinipitoisuus 100 - 0 %.

Niinpä tärkkelys voi olla peräisin ohrasta, perunasta, vehnästä, kaurasta, herneestä, maissista, tapiokasta, sagosta, riisistä tai sentapaisesta mukula- tai viljakasvista.

20

25

Erityisen edullisesti keksinnössä käytettävä tärkkelysjohdannainen pohjautuu mainituista luonnontärkkelyksistä hapettamalla, hydrolysoimalla, silloittamalla, kationoimalla, oksastamalla, eetteröimällä tai esteröimällä valmistettuihin tuotteisiin.

30

Sopivaksi on todettu käyttää tärkkelyspohjaista komponenttia, joka on peräisin tärkkelyksen ja yhden tai useamman alifaattisen C₂₋₂₄-karboksyylihapon muodostamasta esteristä. Tällaisen esterin karboksyylihappokomponentti voi tällöin olla johdettu alemmasta alkaanihaposta, kuten etikkahaposta, propionihaposta tai voihaposta tai näiden seoksesta.

Karboksyylihappokomponentti voi kuitenkin myös olla peräisin luonnossa esiintyvistä tyydytetystä tai tyydyttämättömästä rasvahaposta. Näistä voidaan esimerkkeinä mainita palmitiinihappo, steariinihappo, öljyhappo, linolihappo ja näiden seokset. Esteri voi myös

35

koostua sekä pitkä- että lyhytketjuisista karboksyylihappokomponenteista. Esimerkkinä mainittakoon asetaatin ja stearaatin sekaesteri. Esterin muodostamiseen voidaan tunnetusti tavalla happojen ohella myös käyttää vastaavia happoanhydridejä sekä happoklorideja ja muita vastaavia reaktiivisia happojohdannaisia.

5

Tärkkelyksen rasvahappoesterien valmistus tapahtuu esim. kuten on esitetty alan julkaisuissa Wolff, I.A., Olds, D.W. ja Hilbert, G.E., The acylation of Corn Starch, Amylose and Amylopectin, J. Amer. Chem. Soc. 73 (1952) 346-349 tai Gros, A.T. ja Feuge, R.O., Properties of Fatty Acid Esters of Amylose, J. Amer. Oil Chemists' Soc 39 (1962) 19 - 24.

10

Alla olevissa esimerkeissä keksintöä on havainnollistettu pääasiassa käyttämällä esimerkkinä tärkkelysasetaattien transglykosylaatiotuotteita. Tärkkelysasetaattia voidaan valmistaa antamalla tärkkelyksen reagoida asetanhydridin kanssa katalyytin läsnä ollessa. Katalyyttinä käytetään esim. 50 % natriumhydroksidia. Muutkin tunnetut, alan kirjallisuudessa esitetyt asetaattien valmistusmenetelmät soveltuvat tärkkelysasetaatin valmistamiseen. Vaihtelemalla etikkahappoanhydridin määrää, katalyyttinä käytetyn emäksen määrää ja reaktioaikaa, voidaan valmistaa eri substituutioasteen omaavia tärkkelysasetaatteja. Esimerkkinä sopivasta valmistusprosessista mainittakoon FI-patentissa 107386 mainittu menetelmä, jossa esteröinti suoritetaan paineellisena.

15

20

Erään edullisen sovellutusmuodon mukaan tärkkelyskomponentti on esteröity tärkkelys, edullisimmin tärkkelysasetaatti, jonka substituutioaste on 0,5 - 3, edullisesti 1,5 - 3 ja sopivimmin 2 - 3.

25

Toisen edullisen sovellutusmuodon mukaan tärkkelyskomponentti on hydroksialkyloitu tärkkelys tai tämän esteri. Tällöin erityisen edullisia ovat hydroksipropyylitärkkelys, jonka molaarinen substituutioaste on enintään 1,4 edullisesti enintään 1, ja hydroksipropyylitärkkelysesterit, joiden molaarinen substituutioaste on enintään 1,4 edullisesti enintään 1 ja erityisen edullisesti 0,1 - 0,8, ja substituutioaste on vähintään 2, edullisesti 2,5 - 3.

30

35

Transglykosylaatiotuotteet valmistetaan edellä mainituista tärkkelysjohdannaisista saattamalla johdannainen reagoimaan happamissa olosuhteissa sellaisen alkanolin kanssa, joka sisältää 1 - 5 hydroksyyliiryhmää, ja ottamalla reaktiotuote talteen. Yleensä tärkkelysesteri sekoitetaan mono-, di- tai triolin kanssa reaktioseoksen muodostamiseksi, reaktioseosta kuumennetaan ja tärkkelysesterin reaktiota mono-, di- tai triolin kanssa jatketaan, kunnes saadaan kirkas seos, reaktioseos jäädytetään ja reaktiotuote saostetaan, pestään ja kuivatetaan. Reaktiotuote saostetaan esim. veteen.

päässä. M_w : 3200 g/mol

Yhdisteestä on mahdollista valmistaa esim. 60 % vesiliuos.

- 5 Keksinnön mukaisia tärkkelysjohdannais-pohjaisia polyoleja voi liimakoostumuksessa olla sovelluksen ja halutun viskositeetin mukaan 0,1 – 75 paino-%, sopivimmin 1 – 60 paino-%, edullisesti 5 – 50 paino-%. Keksinnön mukaiset liimakoostumukset voidaan lisäaineistaa erilaisilla ristositovilla epäorgaanisilla kemikaaleilla, kuten boorihapolla tai sen suoloilla kuten booraksilla, Zr-suoloilla tai vesiliukoisilla silikaateilla. Keksinnön
- 10 mukaisissa liimakoostumuksissa voidaan käyttää erilaisia polyfunktionalisia yhdisteitä dialdehydejä, kuten glyksaalia tai glutaraldehydiä, diepoksieja, kuten etyleeniglykolidiglysidyylietteriä, ureaa, ureajohdannaisia, kuten hydroksimetyyliureaa, tanniinia tai multifunktionaalisia karboksyylihappoja, kuten sitruunahappoa. Liimakoostumuksiin voidaan edelleen lisätä erilaisia lisä- tai säätelyaineita, kuten vesiliukoisia etyleeni-
- 15 glykolistereitä, etyleeniglykolistereitä, kuten polyetyleeniglykolia, glyserolistereitä, kuten monoasetiinia, CMC:tä tai muita vesiliukoisia selluloosa-johdannaisia, kuten metyyli- tai etyyli-selluloosaa. Liuosliimoihin voidaan myös lisätä proteiineja, kuten kollageenia, hydrolysoitua kaseiinia tai viljaproteiinia, kuten gluteenia.
- 20 Korkean substituutioasteen ($DS > 1$) tärkkelysesterien, kuten tärkkelysasettaattien pohjalta valmistettujen transglykosyloitujen tuotteiden tärkeimmän liima-ainesovelluksen muodostavat kuumasulaliimat, joissa voidaan hyödyntää niiden vedenkestoa.
- 25 Kuumasulaliimoja on aikaisemmin valmistettu tärkkelysasetateista. EP-hakemusjulkaisussa 0 603 768 on kuvattu menetelmä, jossa tärkkelysesteristä, ketjunpituus C_2-C_{18} , substituutioaste DS 0,3 – 3,0 on valmistettu hot melt –liima plastisoimalla esterinä haihtumattomalla polaarilla diluentilla, kuten glyserolilla, etoksyloidulla fenolilla, etoksyloidulla bisfenoli A:lla, N-(2-hydroksietyyli)-12-stearamidilla, jonka määrä on 20-90 % esterin määrästä. Liimakoostumuksen valinnanvaraisiin komponentteihin kuuluvat
- 30 polyvinyylialkoholi tai etyleeni/vinyylialkoholikopolymeeri (määrä 0-35 %), tartutinhartsit (määrä 0-70 %) sekä antioksidantit (määrä 0-3 %).
- 35 Komponentit on sekoitettu yhteen Brabender-tyyppisessä ekstruuderissa 130-150 °C:ssa. Tuotteella on ilmoitettu olevan hyvät tarttumisominaisuudet kartongin liimaamisessa. Lähtöaineena käytetty tärkkelys on voinut olla hydrolysoitu, mutta ei voimakkaasti hajotettu; dekstroosiekvivalentille on annettu raja < 10 . Tunnetussa ratkaisussa alhaisen substituutio-asteen ($DS:n$) esterit oli esipehmitetty vedellä, joka sitten haihdutettiin pois. Muut esterit esipehmitetty osalla tai koko määrällä diluenttia

Esillä olevan keksinnön transglykosylaatiotuotteesta valmistettu liimakoostumus eroaa edellä esitetystä tärkkelysasettaattipohjaisesta liimasta useammassakin suhteessa.

Tärkkelyspohjaisen komponentin molekyylipaino on alhaisempi, jolloin päästään alempana sulaviin tuotteisiin eli hot melt -liiman valmistus voidaan tehdä yksinkertaisella sulatuksella, eikä ekstruusiota tarvita. Haluttaessa tuotteet voidaan toki valmistaa sulasekoittajassa. Keksinnön mukaisista tuotteista kuumasula-liima voidaan tehdä yhtenä prosessina, jolloin ensin tehdään transglykosylaatio esimerkin 6 kokeen 3 mukaan ja tuotteeseen lisätään etyleeniglykolin haihdutuksen jälkeen haluttu määrä pehmitintä kuumasulaliiman valmistamiseksi.

Kuumasulaliimojen valmistusta varten transglykosylaatiotuotteet sekoitetaan plastisointi-aineen kanssa. Plastisointiaineen määrä on sopivimmin 0,01 – 95 paino-%, edullisesti noin 1 – 50 paino-%, tyypillisesti noin 30 – 50 paino-% koostumuksen painosta. Käytettäväksi sopivat mitkä tahansa monomeeriset tai polymeeriset plastisointiaineet. Edullisesti käytetään kuitenkin monomeerisiä, kuten yhtä tai useampaa seuraavista: triasetiini, diasetiini, monoasetiini, trietyylisitraatti, tributyylisitraatti, asetyylitrietyylisitratti, asetyylitributyylisitraatti, dimetyylisukkinaatti, dietyylisukkinaatti, meripihkahapon ja diolien oligoesteri, etyyliilaktaatti, metyyliilaktaatti, glyserolin rasvahappoesteri, risiiniöljy, oliiviöljy, rypsiöljy, mäntyöljy, dibutyyliftalaatti ja dietyyliftalaatti.

Seuraavat ei-rajoittavat esimerkit valaisevat keksintöä:

25 **ESIMERKKI 1**

Tärkkelysasettaatin transglykosylaatio butaanidiolilla laboratorioskaalassa

Reaktiokolvissa sekoitettiin 150 g butaanidiolia, 0.5 g rikkihappoa ja 100 g tärkkelys-triasetaattia. Reaktioseoksen lämpötila nostettiin 115 °C:seen. Kolmen tunnin kuluttua kiinteä reaktioseos muuttui kirkkaaksi viskoosiseksi nesteeksi. Reaktioseos jäädytettiin huoneen lämpötilaan ja sekoitettiin 1500 ml:aan asetonia. Muodostunut valkoinen saostuma suodatettiin, pestiin asetonilla ja kuivatettiin vakuumiuunissa.

35 Tuotteeksi saatiin 55 g asetyyliglukosidi-butaanidiolieetteriä. Tuotetta tutkittiin NMR:llä ja sen polymerointiasteeksi saatiin DP 2. Alkuperäisen tuotteen asetyylisisällöstä 68 % oli säilynyt ja asetyyliryhmät olivat pääsääntöisesti C2- (42 %) ja C3- (53 %) hiilissä. C6-hiilessä asetyyliryhmiä oli vähemmän kuin 3 %, eli menetelmä tarjoaa yksinkertaisen tavan valmistaa C-2 ja C-3 asetyylisuojujattuja tärkkelyspohjaisia oligomeereja.

ESIMERKKI 2**Tärkkelysasettiin transglykosylaatio butaanidiolilla eri olosuhteissa**

5 Koe suoritettiin esimerkissä 1 mainitulla tavalla käyttämällä taulukossa 1 ilmoitettuja reagenssimääriä ja reaktio-olosuhteita. Taulukkoon 3 on myös koottu tulokset tuotteiden NMR-mittauksista.

Taulukko 1. Tärkkelysasettiin transglykosylaatio butaanidiolilla.

Tunniste Lab. Koe	Tärkkelys- asetti	Tärkkelys/ butaanidioli moolisuhde	Tärkkelys / butaanidioli Massasuhde	Olosuhteet	Tuotteet	Määrittystapa
TG-4	C6N100	1:3	1:1,5	4h, 115° 0,35 % H ₂ SO ₄	DP~3 DS≥1 Oac C-2/ C-3	NMR 1H, ¹³ C
TG-5	C6N100	1:3	1:1,5	3h, 115° 0,35 % H ₂ SO ₄	DP>3 DS:2,2 OAc C-2/ C-3	NMR 1H, ¹³ C
TG-9	C6N100 Kuiva	1:2	1:6	10 h 115° 0,2 % H ₂ SO ₄	Monomeerejä + oligomeeri	HPLC

10

C6N100:n substituutioaste on 2,8

Tuloksista havaitaan, että reaktio-olosuhteilla on vaikutusta tuotteen molekyylipainoon ja substituutioasteeseen.

15

ESIMERKKI 3**Tärkkelysasettiin transglykosylaatioreaktio glyserolilla laboratorioskaalassa**

20 Tärkkelysasettiin (DS 2,8) ja glyserolin transglykosylaatioreaktio suoritettiin vaihdellen reagenssi-määriä ja reaktio-olosuhteita. Olosuhteet on kuvattu taulukossa 2. Reaktion aikana reaktio-seokseen muodostui kaksi faasia. Nestemäinen reaktioseos kiinteytyi jäähtyessään. Tuote jauhettiin mekaanisesti ja pestiin vedellä. TG-6 tuotteesta veteen liukenematonta tuotetta oli 20 g. Kokeesta TG-7 saatiin 71 g veteen liukenematonta tuotetta, joka on täysin asetoniin liukeneva. Tuotteiden asetyylisisältö mitattuna
25 titrimetrisesti, NMR:llä ja FTIR:llä on korkea, lähes lähtöaineen tasolla.

Taulukko 2. Tärkkelysasettiin transglykosylaatio glyserolilla laboratoriomitassa

Tunniste Lab. Koe	Tärkkelysaset aatti/glyseroli Moolisuhde	Tärkkelysaset aatti/glyseroli Massasuhde	Olosuhteet	Tuotteet	Määrittystapa
TG-6	1:6	1:2	5 h 140-150° 2 FAASIA	DP<30 + monomeerejä	NMR,HPLC FTIR,HPLC
TG-7	1:12 ->1:6	1:4 ->1:2	4 h 120° 2 FAASIA	DP 30, DS aset > 2,6	NMR/ HPLC FTIR

5 ESIMERKKI 4**Tärkkelysasettiin transglykosylaatio glyserolilla pilot-mitassa**

5 kg tärkkelysasettia (C6N100 EP Erä 5C42), 3,2 kg glyserolia ja 50 g rikkihappoa sekoitettiin reaktorissa. Reaktioseosta lämmitettiin syöttämällä reaktorin vaippaan 2,5 bar höyryä. Lämpötila reaktorissa oli 120 °C. Reaktioseos suli 3 h:n kuluttua plastiseksi massaksi. Seoksessa oli kaksi faasia. Ruskeaksi värjäytynyt glyserolifaasi erotettiin. Sula tuotejake kovettui jäähtyessään. Tuote murskattiin mekaanisesti ja pestiin vedellä. Veteen liukenematon tuote (7TG-2) oli valkoinen pulveri, joka liukeni hyvin asetoniin. Tuote vastaa edellistä laboratoriomitan koetta TG-7

15

ESIMERKKI 5**Tärkkelysasettiin transglykosylaatio etyleeniglykolilla**

Kokeissa käytettiin alla olevassa taulukossa 3 kuvattuja ainemääriä ja reaktio-olosuhteita. Reaktion kulku yleisellä tasolla on seuraava. Lähtöaineet sekoitettiin huoneen lämpötilassa reaktorissa. Reaktoriin vedettiin vakuumi ja lämpötila nostetaan 60-70 °C:seen lähtöaineissa olevan kosteuden poistamiseksi. Tämän jälkeen lämpötila nostetaan 115 °C:seen. Reaktioseokseen voidaan haluttaessa lisätä tärkkelysasettia tai kaikki asetaatti voidaan syöttää reaktioseokseen myös lähtötilanteessa halutun tuotejakauman mukaan. Reaktiota jatketaan taulukossa kuvattu aika, minkä jälkeen viskoosiseksi sulatteenksi muuttunut reaktioseos valutetaan > 100 °C:n lämpötilassa kylmään veteen. Reaktioseosta jauhetaan vedessä ja suodatetaan valkoinen pulverimainen tuote sekä pestään vedellä glykoli-ylimäärän poistamiseksi.

25

Taulukko 3. Tärkkelysasettiin transglykosylaatioreaktio etyleeniglykolilla

Reaktio	Tärkkelys	Dioli massa osuus	Aika, h. min	Lämpötila, ° C	Mw	Mn	Mw/Mn	DS Hydrol.	DS NMR
7TG5	C6N100	0,55	10:00	115 – 120	95 200	9 800	9,7		2,6
7TG7	C6N100	1,0	4:40	115 – 120	13 300	6 500	2,0		2,2
7TG9	C6N100	1,0	4:00	115 – 120	17 700	7 000	2,5	2,8	2,1-2,3
7TG10	C6N100	1,0	3:30	115 – 120	74 000	12 200	6,0	3,0	
7TG11	C6M100	0,7	3:00	115 – 120	11 700	6 400	1,8	2,7	2,45
9TG1	C6N100	1,0	2:30	100					
9TG2	C6N100	1,0	2:30	100					
9TG3	C5N100	1,0	3:40	100					

Tärkkelyspolymeeri C5N100 natiiviperunatärkkelysasetti, DS 2,1

Tärkkelyspolymeeri: C6N100 natiiviperunatärkkelysasetti, DS: 2,8

- 5 Tärkkelyspolymeeri: C6M100 maissitärkkelys (HYLON-VII) –asetti, DS: 2,8

Taulukosta 3 nähdään reaktio-olosuhteiden vaikutus tuoteominaisuuksiin. Molekyylimassamääritysten perusteella tärkkelysasetti voidaan hallitusti pilkkoa esim. 300 – 30 glukoosiyksikköä (asetyloitu) sisältäviksi molekyyleiksi. Kaksivaiheisella tärkkelysasettiin lisäyksellä on myös vaikutusta molekyylipainoon ja molekyylipainojakaumaan. Kokeet osoittavat myös, että tuotteiden asetyylisisältö säilyy korkeana. Glykolin liittyminen tuotteeseen voitiin todentaa NMR-analyysin perusteella. NMR-tekniikalla voidaan pääteryhmäanalyysin avulla arvioida myös molekyylipainoa. NMR-tulokset ja GPC-tulokset, jotka on esitetty taulukossa 3, tukevat toisiaan molekyylipainon määrittämisessä.

Reaktiossa muodostuu myös pienimolekyylipainoisia, vesiliukoisia tuotteita, jotka HPLC-analyysissä näkyvät monomeerien, dimeerien ja oligomeerien retentioajoilla.

Kokeissa 9TG1 ja 9TG2 on tutkittu reaktion toistettavuutta suhteessa tuotesaantoon. Veteen liukenemattoman tuotteen määrä oli kummassakin tapauksessa 75 %. Vastaava saanto oli kokeessa 7TG5 57 %. Kokeessa 9TG3 saatiin tuotteeksi täysin vesiliukoinen tuote.

Amyloosirikkaan tärkkelyksen asetista valmistetun tuotteen 7TG11 asetyyliryhmien paikkaa karakterisoitiin ¹³C-NMR-tekniikalla ja tuotetta verrattiin lähtöaineen vastaavaan jakaumaan. Taulukossa 4 on esitetty saatu jakauma, josta nähdään, että asetyyliryhmiä on

jonkin verran pilkkoutunut asemasta C6 ja vielä vähemmän asemasta C2. Reaktio-olosuhteilla voidaan vaikuttaa asetyyliryhmien säilymiseen tuotteessa (vrt. esimerkki 1). Tämä antaa mahdollisuuden tuottaa erilaisen asetyyli-suojauksen omaavia tuotteita. Asetyyliryhmäsisältö ja niiden paikkajakauma vaikuttavat merkittävästi tuotteen käyttäytymiseen esimerkiksi polymerointireaktioissa ja sitä kautta myös syntetisoidun polymeerin laatuun.

Taulukko 4. Asetyyliryhmien jakauma tuotteessa 7TG11 verrattuna lähtötärkkelys-asetattiin

10

Polymeeri	DS total	DS C-2	C-2 % Ac	DS C-3	C-3 % Ac	DS C-6	C-6 % Ac
C6M100	3,02	0,93	30,79	1,09	36,09	1,00	33,11
7TG11-01	2,45	0,78	31,84	1,02	41,63	0,65	26,53

15

Tuotteesta analysoitiin myös NMR-tekniikalla 1-6- α -sidosten määrä verrattuna lähtöaineeseen. Lähtöaineen ko. sidosten määrä oli alentunut lähtötasosta (0,9 %) tasolle (0,7 %), mikä indikoi amylopektiinille tunnusomaisten sidosten prosenttiosuuden alentuneen. Tulokset on esitetty tarkemmin alla olevassa taulukossa (taulukko 5).

Taulukko 5. Tulokset tuotteen 7TG11-01 ¹H NMR analyysistä.

Sidostyyppi	C6M100	7TG11-01
Asetyyli	DS 2.86	DS: 2.35
1-6- α -, 4,99 ppm	0,9 %	0,7 %
1-glykoli- β - 4,57 ppm	-	1,4 %
C-2 eetteri ? 5,6-5,7 ppm	-	1,0 %

20

Transglykosylaatiotuotteen 7TG11-01 glykoli:glukoosi -moolisuhteeksi saadaan 3 :100; α : β -suhteeksi on oletettu 2 : 3. Tämän oletuksen perusteella on voitu arvioida tuotteen 7TG11-01 amylopektiinille tunnusomaisten sidosten %- osuutta.

ESIMERKKI 6**Tärkkelysasettiin transglykosylaatioreaktio 250 l:n Drais-reaktorilla****Koe 1**

5

Tärkkelysasetti (C6N100 EP Erä 5C48-49, 34.1 kg) lisättiin reaktoriin ja sekoitus kytkettiin päälle (sekoitin/homogenisaattori 85 rpm/1500 rpm). Joukkoon lisättiin etyleeniglykoli (32.2 kg), jonka joukkoon oli sekoitettu 69 g 93 % rikkihappoa.

10 Reaktioseosta sekoitettiin 30 min, minkä jälkeen kytkettiin päälle vakuumi ja aloitettiin lämmitys 110-120 °C:seen, missä lämpötilassa reaktioseosta pidettiin 1 h 15 min. Reaktion jälkeen kytkettiin vakuumpumppu pois päältä ja tuote saostettiin vedestä samalla sekoittaen. Jatkossa meneteltiin kuten esimerkissä 5.

Kokeen tuloksena nähtiin, että reaktio on skaalattavissa myös suurempaan mittaan.

15

Koe 2

Tärkkelysasetti (C6N100 EP Erä 5C48-49, 34.1 kg) lisättiin reaktoriin ja sekoitus kytkettiin päälle (sekoitin/homogenisaattori 85 rpm/1500 rpm). Joukkoon lisättiin etyleeniglykoli (32,2 kg), jonka joukkoon oli sekoitettu 69 g 93 % rikkihappoa.

20

Reaktioseosta sekoitettiin 30 min, minkä jälkeen kytkettiin vakuumi päälle ja aloitettiin reaktorin lämmitys 110-120 °C:seen, missä lämpötilassa reaktioseosta pidettiin 1 h. Sen jälkeen reaktioseoksessa oleva rikkihappo neutraloitiin kalsiumkarbonaatilla ja aloitettiin ylimääräisen etyleeniglykolin haihdutus alipaineella. Kun etyleeniglykoli oli haihdutettu

25

tuote jäädytettiin ja jauhettiin reaktorissa hienoksi jauheeksi (250TG3-02). Kokeella voitiin osoittaa, että transglykosylaatiotuotteen valmistus voidaan tehdä yksivaiheisena prosessina tapauksessa, jossa tuote voidaan käyttää sellaisenaan sovelluskohteessa. Tällöin voidaan oleellisesti yksinkertaistaa prosessia ja alentaa valmistuskustannuksia.

30

Koe 3

Meneteltiin kuten kokeessa 2, mutta etyleeniglykolin alipainehaihdutuksen jälkeen kytkettiin vakuumi-pumppu pois päältä ja sulaan massaan lisättiin 26 kg trietyylisitraattia ja sekoitettiin tasaiseksi sulatteenksi 110 – 120 °C:ssa.

35

Kokeella voitiin osoittaa, että kuumasulaliiman valmistaminen on mahdollista tehdä transglykosylaatioreaktion jatkona.

ESIMERKKI 7**Kuumasulaliimojen valmistaminen tärkkelysasettiin transglykosylaatiotuotteista**

- 5 Valmistettiin seuraavan taulukon (taulukon 6) mukaiset tuotteet sulattamalla seokset 140 °C:ssa. Sulatetta sekoitettiin, kunnes sulate oli täysin kirkas.

Taulukko 6.

10	Liima	TG-tuote 1 / määrä	TG-tuote 2 / määrä	Pehmitin / määrä
	I	Esimerkki 5 (7TG5) / 100 g		Trietyylisitraatti / 70 g
	II	Esimerkki 6, Koe2 / 100 g		Trietyylisitraatti / 40 g
15	III	Esimerkki 6, Koe 3		
	IV	Esimerkki 5 (7TG10) / 100 g		PEGS / 50 g
	V	Esimerkki 5 (7TG10) / 100 g		PEGS / 100 g
	VI	Esimerkki 5 (7TG10) / 100 g	Esimerkki 5 (7TG9) / 100 g	Trietyylisitraatti / 130 g
	VII	Esimerkki 5 (7TG11) / 1 kg	Esimerkki 5 (9TG1) / 1 kg	Trietyylisitraatti / 1,3 kg
20	VIII	Esimerkki 5 (9TG2) / 1 kg	Esimerkki 6, Koe 2 / 4 kg	Trietyylisitraatti / 2,25 kg
	IX	Esimerkki 5 (7TG7) / 190 g		Trietyylisitraatti / 130 g Sylvatac 80 / 10 g

PEGS = polyeteleenisukkinaatti, VTT:n koetuote, Sylvatac 80 = Hartsin glyseroliesteri, Arizona Chemical

25 Oy

30 Kuumasulaliimojen tarttumisominaisuuksia testattiin levittämällä liimat sulana (135 – 140 °C:ssa) rakuuttimella paperin pinnalle ja painamalla välittömästi toinen paperi liiman pinnalle. Liimasauman jäähtyttyä vedettiin liimatut paperit erilleen toisistaan, jolloin tuloksena oli 100 % kuiturepeämä paperissa eli liimaus oli onnistunut. Vaihtelemalla TG-tuotteen laatua, pehmitintä ja raaka-aineiden suhteita, voidaan vaikuttaa liiman sulaviskositeettiin ja pehmeeseen.

ESIMERKKI 8**35 Asetyloitu anhydroglukoosioligomeeri ε-kaprolaktonin renkaanavaavan polymeroinnin makrokoinitiaattorina**

40 Perunätärkkelysasetatista esimerkin 5 mukaisesti valmistettua anhydroglukoosioligomeeria (7TG7) käytettiin ε-kaprolaktonin renkaanavaavan polymeroitumisen makrokoinitiaattorina. Polymeroitumisen initiaattorina käytettiin tinaoktoaattia.

Laboratoriokokeessa koeputkeen punnittiin 5 g ε-kaprolaktonia, koinitiaattoriksi 3,1 g asetiloitua anhydroglukoosioligomeeriä sekä initiaattoriksi kokonaisainemäärästä laskettu

0,03 mol-% tina-oktoaattia. Polymerointi suoritettiin 140 °C öljyhautteessa. Koeputkea sekoitettiin tasaisin väliajoin. Polymerointiaika oli 18 tuntia. Saadun polymeerin luku-keskimääräinen moolimassa oli GPC:llä mitattuna 9600 g/mol polystyreenistandardeihin verrattuna ja polymeroitumisen konversio > 99 %. Lasiutumislämpötilaksi mitattiin -53 °C ja sulamislämpötilaksi saatiin 45 °C.

ESIMERKKI 9

Asetyloidun anhydroglukoosioligomeerin vaihteleva määrä ε-kaprolaktonin renkaanavaavan polymeroinnin makrokoinitiaattorina.

10

Reaktiot suoritettiin kuten esimerkissä 8, mutta kokeissa käytettiin asetyloitua anhydroglukoosi-oligomeeriä (1) ε-kaprolaktoniin (2) nähden vaihteleva määrä. Käytettyjen aineiden määrät on esitetty taulukossa 7. Polymeroitumisen initiaattorina käytettiin 0,03 mol-% tinaoktoaattia kokonaisaine-määrästä laskettuna. Valmistettujen polymeerien analyysitulokset on myös esitetty taulukossa 7.

15

Taulukko 7.

Käytetyt määrät ja polymeerien analyysitulokset

1 (g)	2 (g)	M _w (g/mol)	M _n (g/mol)	M _w /M _n	Konversio	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH (J/g)
0,01	5	647000	167000	3,9	100	-61	58	-68
0,12	5	411000	103000	4,0	100	-61	56	-72
1,2	5	56200	16700	3,4	100	-48	47	-54
2,4	5	41700	14400	2,9	100	-55	42	-24
3,1	5	37600	12600	3,0	99	-52	47	-18
3,8	5	35800	11200	3,2	99	-47	47	-7
3,9	4	28600	10100	2,8	99	-34	47	-7

20

ESIMERKKI 10

Asetyloitu anhydroglukoosioligomeeri maitohapon kondensaatiopolymeroinnin suurikokoisena komonomeerina.

Perunatärkkelysasetaatista esimerkin 5 mukaan valmistettua anhydroglukoosioligomeeria (7TG7) käytettiin maitohapon kondensaatiopolymeroinnin komonomeerina.

25

Polymeroitumisen katalyyttinä käytettiin tinaoktoaattia.

Maitohapon ja asetyloidun anhydroglukoosioligomeerin kondensaatio-polymeroinnit suoritettiin koeputkissa. Reaktiossa muodostuvan kondensaatioveden poiston edistämiseksi reaktioseoksen pinnan alapuolelle johdettiin typpivirtaus tislaukkipillaarin kautta.

- 5 Koeputkiin punnittiin maitohapon määrästä laskettu massaosuus asetyloitua anhydroglukoosioligomeeriä (1). Polymeroitumisen katalyyttinä käytettiin kokonaismäärästä laskettuna 0,05 m-% tinaoktoaattia. Koeputket asetettiin 120 °C:n öljyhauteeseen, jonka lämpötilaa nostettiin tasaisin väliajoin 180 asteeseen 2 tunnin ajan. Kokonaispolymerointiaika oli 23 tuntia. Polymeerien analyysitulokset on esitetty taulukossa 8.

10

Taulukko 8.

Kondensaatiopolymeroinnissa käytetty asetyloidun anhydroglukoosin määrä ja polymeerien analyysitulokset						
1 (g)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	MWD	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
0	33800	19400	1,7	48	155	-23,9
5	28700	12200	2,4	34	-	-
10	19500	6700	2,9	41	-	-
15	16900	5700	3	43	-	-
20	19000	5800	3,3	49	-	-

ESIMERKKI 11

- 15 **Asetyloitu anhydroglukoosioligomeeri polyuretaanisynteesin esipolymeerinä.**

Amyloosirikkaasta maissitärkkelysasetaatista esimerkin 5 mukaan valmistettua asetyloitua anhydroglukoosioligomeeriä (7TG11) käytettiin kytkemällä valmistettavan polyuretaanin yhtenä esipolymeerinä.

20

Asetyloidun anhydroglukoosioligomeerin ja hydroksyyli-terminoidun maitohappoesipolymeerin kytkentä suoritettiin massapolymerointina sulasekoittajassa.

Sulasekoittajaan punnittiin 25 g asetyloitua anhydroglukoosioligomeeriä ja 25 g hydroksyyli-terminoitua maitohappoesipolymeeriä. Sulaseokseen injektioitiin

25

kytkentäaineeksi 1,5 ml 1,6-heksametyleenidi-isosyanaattia. Polymerointilämpötila oli 160 °C ja polymerointiaika 30 minuuttia. Polymeerin massakeskimääräiseksi moolimassaksi saatiin GPC:llä 59100 g/mol ja polydispersiteetiksi 4,0. Lohkokopolymeerin lasiutumislämpötilat olivat 51 °C ja 150 °C.

ESIMERKKI 12**Asetyloitu anhydroglukoosioligomeeri polyuretaanisynteesin esipolymeerinä.**

5 Perunatärkkelysasetaatista esimerkin 5 mukaan valmistetun asetyloidun anhydroglukoosi-
oligomeerin (7TG7) ja hydroksyyli-terminoidun polykaprolaktoni-esipolymeerin kytkentä
suoritettiin liuospolymerointina.

10 100 ml kolmikaulakolviin laitettiin 50 ml dimetyylisulfoksidia, 5 g polykaprolaktoni-
esipolymeeriä ja 5 g asetyloitua anhydroglukoosioligomeeriä. Kolvi asetettiin 100°C öljy-
hauteeseen ja palautusjäähdyttimen päähän asetettiin argonia sisältävä ilmapallo inertin
atmosfääriin ylläpitämiseksi. Esipolymeerien liuettua reaktioseokseen injektointiin 0,204 g
kytkentäaineena käytettyä 1,6-heksametyleenidi-isosyanaattia ($n_{OH} : n_{NCO} = 1:1$,
oletuksella, että vain asetyloidun anhydroglukoosiyksikkö molekyylin päättävät OH-
ryhmät reagoivat). Reaktioajan jälkeen (3 tuntia) polymeeri saostettiin etanolilla.
15 Lopputuotteena saatiin uretaanipolymeeri, jonka massakeskimääräiseksi moolimassaksi
saatiin 35300 g/mol ja lasiutumislämpötiloiksi $-59,2$ °C ja $158,0$ °C.

ESIMERKKI 13**Vaihteleva asetyloidun anhydroglukoosioligomeerin määrä polyuretaanisynteesissä.**

20 Polymeroinnit tehtiin kuten esimerkissä 18, paitsi että esipolymeerien suhteita muutettiin
taulukon 3 mukaisesti. Polykaprolaktoniesipolymeeriä (1) ja asetyloitua anhydroglukoosi-
oligomeeriä (2) liuotettiin 50 ml dimetyylisulfoksidiin. Kytkentäaineeksi injektointiin 1,6-
heksametyleenidi-isosyanaattia (3) ($n_{OH} : n_{NCO} = 1:1$, oletuksella, että vain asetyloidun
25 anhydroglukoosiyksikön molekyylin päättävät OH-ryhmät reagoivat). Analyysitulokset on
esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9.

Vaihtelevalla suhteella valmistetut polyuretaanit						
1	2	3	M_w	M_w/M_n	T_{g1}	T_{g2}
g	g	g	g/mol		°C	°C
7,5	2,5	0,176	35800	1,5	-61	-
2,5	7,5	0,231	27000	1,7	-	163

30 Esimerkkien 8 – 13 perusteella nähdään, että transglykosylaatiotuotteita voidaan käyttää
myös polymeerien raaka-aineina erilaisissa polymerointireaktioissa. Alhaisen
sulamislämpötilan (esimerkit 8 ja 9) mukaisia tuotteita on mahdollista käyttää

sulateliimoissa ilman ulkoista pehmitintä, ja muita tuotteita esimerkin 7 mukaisissa liimaformulaatioissa.

ESIMERKKI 14

5 Tärkkelysasettiin transglykolysylaatiotuotteen käyttö vaahdotettujen tärkkelystuotteiden pinnoituksessa

Esimerkin 5 mukaisesta tuotteesta (7TG10, 20 g) valmistettiin liuos asetoniin (280 g). Liuokseen lisättiin 14 g triasetiinia. Liuosta sumutettiin vaahdotetusta termoplastisesta tärkkelyksestä valmistettujen koekappaleiden pintaan, haihdutettiin asetoni pois huoneen lämpötilassa ja kuivatettiin pinnoitettu tuote lopuksi 100 °C:ssa 30 min. Pinnoite tarttui hyvin kappaleen pintaan, pinnoite ei halkeillut eikä kappale vaurioitunut, vaan säilytti hyvin muotonsa. Pinnoite oli myös vedenkestävä, sillä vesipisara ei imeytynyt pinnoitteen läpi tunnin aikana. Pinnoittamaton kappale ei kestänyt vettä. Sen rakenne murtui/kutistui vedellä käsiteltäessä.

Kokeen perusteella voidaan todeta, että tärkkelysasettiin transglykosylaatiotuotteet soveltuvat vedenkestäviksi pinnoitteiksi. Mikäli ei haluta käyttää liuottimia, pinnoitus voidaan tehdä myös sulatekniikalla, esim. ekstruusiota käyttämällä esimerkissä 7 kuvattuja sulateformulaatioita. Myös muut tärkkelysasetaille soveltuvat pehmittimet ovat käyttökelpoisia.

ESIMERKKI 15

25 Kationisia ryhmiä sisältävän tärkkelysjohdannaisen transglykosylaatio etyleeni-glykolilla

Reaktio suoritettiin vastaavasti kuin esimerkissä 5 käyttämällä taulukossa 10 kuvattuja ainemääriä ja reaktiolämpötiloja.

30 Taulukko 10.

Koe	Kationinen tärkkelys / g	Kat. tärkkelys / Dioli Massasuhde	Rikkihappo (93 %) g	Reaktio-olosuhteet T, °C / Aika, min	Tuotteen typpipitoisuus, %
1	TA-74.2 / 50	1 : 1	0,3	113 - 118 / 360	0,7
2	Raisabond 15	1 : 1	3,3	113 → 118 / 60	1,2
3	Raisabond 15	1 : 1	3,3	72 → 119 / 10	1,2

Raisabond 15 = Kationinen tärkkelys, DS 0.2, Raisio Chemicals Oy

TA74.2 = Raisabond 15:sta valmistettu asetaatti, DS_{aset} 2.5 (VTT:n koetuote).

Reaktion jälkeen tuotteet kaadettiin veteen ja neutraloitiin rikkihappo natriumhydroksidilla. Tuotteet olivat kaikki vesiliukoisia. Tuotteet puhdistettiin analysointia varten ultrasuodattamalla (ultrasuodatus-kalvon cut off -arvo oli 5000).

5

Esimerkin tarkoituksena on osoittaa, että reaktiossa voidaan käyttää myös muita tärkkelysjohdannaisia lähtöaineena.

ESIMERKKI 16

10 Tärkkelysjohdannainen

Valmistettiin kaavan I mukainen eetteri käyttämällä esimerkin 1 mukaista menetelmää.

Sisäinen etyleeniglykoleetteri

9% dioli 18% etterisidoksista

15 Asetyloitumisaste

DS 0,9 C-2 : 0.35; C-3 : 0.44; C-6 : 0.1

Polymeraatioaste

keskim. 5,6 AGU diolin kummassakin päässä.

Mw: 3200 g/mol

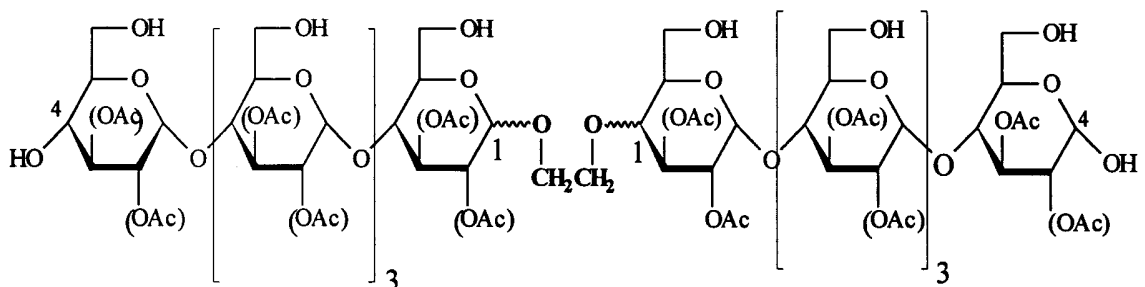
HPLC puhtaus

100 % (ei monomeeriä, ei vapaata diolia)

NMR

AGU C1 alpha : 12%; AGU C1 beta: 6%

20 diolieetteri



25

30

Saanto 30 %

Puhdistus: 1) reaktioseos 1 paino-osa + 10 paino-osaa isopropanoli

2) pesu asetonilla, kuivatus 24 h 20 °C, 12 h 50 °C kiertoilmauunissa

35

Johdannainen on vesiliukoinen ja siitä voidaan valmistaa liukoliima, jonka kuiva-ainepitoisuus on 60 %.

Patenttivaatimukset:

1. Tärkkelysjohdannaisen transglykosylaatiotuote, joka käsittää tärkkelysesterin alkyyli- tai hydroksialkyyliglykosidin, jossa glykosiditähteen alkyyli- tai hydroksialkyyli-ryhmät
5 käsittävät 1 – 4 hiiliatomia sisältävän hiiliketjun, jossa on 0 – 2 vapaata hydroksyyli-ryhmää ja joka on liittynyt anhydroglukoosiyksikön 1-hiileen oksiryhmän kautta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen transglykosylaatiotuote, t u n n e t t u siitä, että se on
10 käsittää natiivista tärkkelyksestä, hydrolysoidusta tärkkelyksestä, hapetetusta tärkkelyksestä, silloitetusta tärkkelyksestä, kationisoidusta tärkkelyksestä tai gelatinoidusta tärkkelyksestä valmistetun tärkkelysesterin, tärkkelyksen seka-esteri/eetterin tai hydroksialkyloidun tärkkelyksen esterin transglykosylaatiotuotteen.
3. Jonkin patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että glykosidin
15 alkyyli- tai hydroksialkyyli-ryhmät on johdettu metanolista, butanolista, etyleeniglykolista, propyleeniglykolista, butaanidiolista tai glyserolista.
4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 3 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että
20 tärkkelysesteri on peräisin tärkkelyksen ja yhden tai useamman alifaattisen C₂₋₂₄-karboksyylihapon muodostamasta esteristä.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että esterin karboksyyli-
25 happokomponentti on johdettu etikkahaposta, propionihaposta tai voihaposta tai näiden seoksesta.
6. Patenttivaatimuksen 4 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihappo-
komponentti on johdettu luonnossa esiintyvistä tyydytetystä tai tyydyttämättömästä
rasvahaposta
- 30 7. Patenttivaatimuksen 6 mukaiset tuotteet, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihappo-
komponentti on johdettu palmitiinihaposta, steariinihaposta, öljyhaposta, linolihaposta tai
näiden seoksesta.
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 7 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että tärkkelys-
35 esteri sisältää sekä pitkä- että lyhytketjuisia karboksyylihappokomponentteja.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että tärkkelysesteri on tärkkelyksen ja etikkahapon ja steariinihapon sekaesteri.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 – 9 mukainen tuote, t u n n e t t u siitä, että
5 tärkkelysesterin substituutioaste (DS) on 2,0 – 3,0.

11. Menetelmä transglykosylaatiotuotteiden valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
tärkkelyksen esterijohdannainen saatetaan happamissa olosuhteissa reagoimaan sellaisen
alkanolin kanssa, joka sisältää 1 – 4 hydroksyyliiryhmää, ja reaktiotuote otetaan talteen.
10

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tärkkelysesteri
sekoitetaan mono-, di- tai triolin kanssa reaktioseoksen muodostamiseksi, reaktioseosta
kuumennetaan ja tärkkelysesterin reaktiota mono-, di- tai triolin kanssa jatketaan, kunnes
saadaan kirkas seos, reaktioseos jäädytetään ja reaktiotuote otetaan talteen.
15

13. Patenttivaatimuksen 11 tai 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
reaktiotuote otetaan talteen saostamalla se veteen ja erottamalla sakka, joka pestään ja
kuivatetaan, tai reaktiotuote otetaan talteen haihduttamalla pois alkanoli.

20 14. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen tärkkelysjohdannaisen transglykosylaatiotuotteen
käyttö liimana.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että tärkkelys-
johdannaisen transglykosylaatiotuotteesta formuloidaan kuumasulaliima.

25 16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen käyttö, t u n n e t t u siitä, että transglykosylaatio-
tuote on muodostettu tärkkelysesteristä.

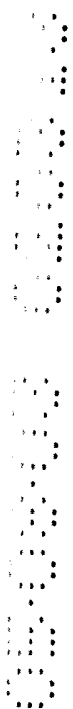
17. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen tärkkelysesterin transglykosylaatiotuotteen käyttö
30 polyuretaanisynteesin esipolymeerinä.

18. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen tärkkelysesterin transglykosylaatiotuotteen käyttö
maitohapon kondensaatio-polymeroinnin suurikokoisena komonomeerina.

35 19. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen tärkkelysesterin transglykosylaatiotuotteen käyttö ϵ -
kaprolaktonin renkaanavaavan polymeroinnin makrokoinitiaattorina.

20. Patenttivaatimuksen 1 mukaisen tärkkelysesterin transglykosylaatiotuotteen käyttö hydrofobisena pinnoitteena.

5



Patentkrav:

1. Transglykosyleringsprodukt av stärkelsederivat, vilken omfattar en stärkelseesters alkyl- eller hydroxialkylglykosid, där glykosidrestens alkyl- eller hydroxialkylgrupper omfattar en kolkedja innehållande 1 – 4 kolatomer med 0 – 2 fria hydroxylgrupper och som är för-
5 bunden med en anhydroglukosenhets 1-kol medelst en oxigrupp.
2. Transglykosyleringsprodukt i enlighet med patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av att den omfattar en transglykosyleringsprodukt av stärkelseester, stärkelseblandester/eter eller hydroxialkylerad stärkelseester, som är framställd av nativ stärkelse, hydrolyserad stärkelse, oxiderad stärkelse, tvärbunden stärkelse, katjoniserad stärkelse eller
10 gelatinerad stärkelse.
3. Produkt i enlighet med något av patentkraven 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d glykosidens alkyl- eller hydroxialkyl-grupper är härledda från metanol, butanol, etylenglykol, propylenglykol, butandiol eller glycerol.
4. Produkt i enlighet med något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d av att
15 stärkelseestern härstammar från en ester bildad av stärkelse och en eller flera alifatiska C₂₋₂₄-karboxylsyror.
5. Produkt i enlighet med patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d av att esterns karboxylsyrakomponent är härledd från ättiksyra, propionsyra eller smörsyra eller en blandning av dessa.
- 20 6. Produkt i enlighet med patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a d av att karboxylsyrakomponenten är härledd från en mättad eller omättad fettsyra, som förekommer i naturen.
7. Produkter i enlighet med patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a d e av att karboxylsyrakomponenten är härledd från palmitinsyra, stearinsyra, oljesyra, linolsyra
25 eller en blandning av dessa.
8. Produkt i enlighet med något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d av att stärkelseestern innehåller karboxylsyrakomponenter med både långa och korta kedjor.

9. Produkt i enlighet med patentkrav 8, k ä n n e t e c k n a d av att stärkelseestern utgörs av en blandester av stärkelse och ättiksyra och stearinsyra.
10. Produkt i enlighet med något av patentkraven 1 - 9, k ä n n e t e c k n a d av att stärkerleesterns substitutionsgrad (DS) uppgår till 2,0 – 3,0.
- 5 11. Förfarande för framställning av transglykosyleringsprodukter, k ä n n e t e c k n a t av att stärkelsens esterderivat bringas under sura förhållanden att reagera med en alkanol, som innehåller 1 – 4 hydroxylgrupper, och reaktionsprodukten tas tillvara.
12. Förfarande i enlighet med patentkrav 11, k ä n n e t e c k n a t av att stärkelseestern blandas med en mono-, di- eller triol för att bilda en reaktionsblandning, vilken
10 uppvärms, och stärkelseesterns reaktion med mono-, di- eller triolen fortsätts tills en klar blandning erhålls, reaktionsblandningen kyles och reaktionsprodukten tas tillvara.
13. Förfarande i enlighet med något av patentkraven 11 eller 12, k ä n n e t e c k n a t av att reaktionsprodukten tas tillvara medelst utfällning därav i vatten och separering av fällningen, som tvättas och torkas, eller reaktionsprodukten tas tillvara genom att
15 avdunsta bort alkanolen.
14. Användningen av en transglykosyleringsprodukt av stärkelsederivat i enlighet med patentkrav 1 som lim.
15. Användningen i enlighet med patentkrav 14, k ä n n e t e c k n a d av att transglykosyleringsprodukten av stärkelsederivat formuleras till hot-melt-lim.
- 20 16. Användningen i enlighet med patentkrav 15, k ä n n e t e c k n a d av att transglykosyleringsprodukten är bildad av stärkelseester.
17. Användningen av en transglykosyleringsprodukt av stärkelseester i enlighet med patentkrav 1 som förpolymer för en polyuretansyntes.
18. Användningen av en transglykosyleringsprodukt av stärkelseester i enlighet med
25 patentkrav 1 som en stor komonomer för en mjölkssyrakondensations-polymerisation.

19. Användningen av en transglykosyleringsprodukt av stärkelseester i enlighet med patentkrav 1 som makrokoinitiator för en ringöppningspolymerisation av ϵ -kaprolakton.

20. Användningen av en transglykosyleringsprodukt av stärkelseester i enlighet med patentkrav 1 som hydrofobisk beläggning.