ГЛАВА XII

ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ ОКСИЭТИЛКРАХМАЛА

Э. Т. ХЬЕРМСТАД

I. ИСТОРИЯ ВОПРОСА

Первые работы по оксиалкилированию крахмала зафиксированы в германских патентах в 1920 г. [1, 2], согласно которым взаимодействие целлюлозы и крахмала с окисью этилена приводит к образованию пластичной набухшей массы. В 30-е годы было проведено еще несколько работ по приготовлению оксиалкильных эфиров крахмала взаимодействием щелочного крахмала с окисью этилена [3—12]. В результате такой обработки эфиры крахмала получали обычно в клейстеризованном или диспергированном виде. Однако, видимо, по причине высокой стоимости приготовления и трудностей, связанных с очисткой, эти эфирные производные не нашли даже частичного промышленного применения.

Начиная примерно с 1950 г. значительное внимание уделяли получению эфиров крахмала с относительно низкой степенью замещения. В 1964 г. ежегодное производство низкозамещенного оксиэтилкрахмала в США превысило 45 тыс. т.

II. НИЗКОЗАМЕЩЕННЫЕ ОКСИАЛКИЛКРАХМАЛЫ

1. Получение

Разработан ряд процессов, в которых крахмал в виде нативных неоклейстеризованных зерен этерифицируют до низкой степени замещения (обычно от 0,05 до 0,1 оксиэтильных групп на глюкозный остаток), избегая существенного набухания зерен или деструкции полимерных цепей крахмала. Так как большинство видов крахмала получают методом мокрого помола, оказалось удобным и экономичным проводить реакцию этерификации в высококонцентрированной водной суспензии крахмала непосредственно перед последней фильтрацией, очисткой и сушкой. Нативные неоклейстеризованные зерна продукта легко обезвоживают и промывают на фильтрах, что обеспечивает экономичное получение относительно чистого продукта.

Ряд методов получения низкозамещенного оксиалкилкрахмала защищен патентами. В США фирмы, выпускающие кукурузный крахмал, чаще всего производят оксиалкилирование водных суспензий крахмала [13—21]. Крахмальную суспензию,

содержащую 40—45% сухого вещества, подщелачивают гидроокисями щелочных или щелочноземельных металлов и растворяют в ней окиси этилена или пропилена. Реакцию проводят при температуре ниже температуры набухания крахмала, обычно не выше 50° С. Введение оксиалкильных групп снижает температуру клейстеризации крахмала. Набухание крахмала до нефильтруемого состояния можно предотвратить добавлением ингибиторов набухания, например, солей щелочных металлов. При использовании таких солей в крахмальную суспензию может быть введена достаточно сильная щелочь, способствующая эффективному и относительно быстрому взаимодействию крахмала с эпоксидным реагентом. В промышленном масштабе нетрудно получить степень замещения до 0,1 оксиалкильной группы на глюкозный остаток без потери фильтрационной способности. Для достижения более высоких степеней замещения необходимо ввести увеличенное количество соли, но в этом случае крахмал, содержащий более 0,1 алкильной группы на глюкозный остаток, трудно очистить, так как по мере вымывания соли из фильтрационного осадка усиливается набухание крахмальных зерен.

Можно получить оксиалкилкрахмал также и контактированием товарного сухого крахмала, содержащего щелочь или латентный щелочной катализатор, с газообразной окисью этилена или пропилена [22—24]. Эфиры крахмала в виде нативных зерен можно приготовить с любой желаемой температурой клейстеризации ниже температуры клейстеризации исходного крахмала.

2. Свойства

Введение 0,05—0,1 оксиэтильных групп на глюкозный остаток существенно влияет на свойства крахмальных клейстеров и пленок [25, 26], особенно у крахмалов, в естественном виде дающих опалесцирующие гели и ретроградирующих при старении. Введение оксиэтильных или оксипропильных групп в крахмал приводит в общем к снижению температуры клейстеризации [27], увеличению скорости набухания и диспергирования зерен при нагревании [28], повышению прозрачности и когезии клейстера, а также к значительному снижению тенденции клейстеров к студнеобразованию или ретроградации при охлаждении и старении. Прозрачность, гибкость, гладкость [29, 30] и растворимость пленок существенно улучшаются, очевидно, вследствие подавления тенденций к реассоциации, которые обычно приводят к помутнению и хрупкости.

Эфирные связи устойчивы к действию кислот, щелочей и слабых окислителей. Поэтому оксиалкилированный крахмал можно подвергать различным видам обработки, приводящей к деполимеризации, с получением продуктов широкого диапа-

зона вязкости без изменения и замещенных групп. Эфирные оксиалкильные группы выдерживают, по-видимому, такие сильнодействующие виды обработки, как осахаривание кислотами, термическую декстринизацию, гидролиз до сахаров и окисление гипохлоритом.

Вследствие неионогенного характера оксиэтилированных крахмалов их клейстеры почти не подвержены влиянию электролитов или жесткости воды. Оксиэтил- и оксипропилкрахмалы гидрофильны, и сваренные из них клейстеры не расслаиваются и отличаются высокой водоудерживающей способностью. Оксиалкилкрахмалы можно применять в сильнощелочных средах, так как эфирные связи устойчивы к действию щелочей.

3. Применение

а) Бумажная промышленность. Низкозамещенные оксиэтилкрахмалы нашли широкое применение в бумажной промышленности [31—36], особенно при поверхностной проклейке и покрытии бумаги. Они широко используются при проклейке в клеильных прессах и на каландрах, повышая прочность и жесткость бумаги и улучшая характеристики поверхности. Повышенная водоудерживающая способность и когезия оксиэтилового эфира крахмала снижают тенденцию влажной пленки проникать в бумагу, обеспечивая получение более непрерывной пленки на поверхности. Оксиэтилкрахмальные пленки почти не стягиваются при сушке и, как следствие сведенной до минимума тенденции ретроградировать, более гладки, непрерывны и гибки по сравнению с пленками из немодифицированного крахмала. Особенно важна непрерывность пленок, так как она повышает устойчивость поверхности бумаги к проникновению таких гидрофобных материалов, как жиры, воск, олифа, лаки и краски. Большие количества низкозамещенного оксиэтилкрахмала в США используют для снижения проницаемости парафина в пакетах для молока из беленой крафт-бумаги и животного клея в гуммированных лентах, а также для придания глянца при маркировке картона или бумаги глянцевыми красками.

Свойства низкозамещенных оксиэтилкрахмалов делают их идеальными связующими при отделке цветной бумаги [37, 38]. Повышенная текучесть этих производных приводит к хорошему выравниванию окраски, сильно сниженные тенденции к желированию обеспечивают хорошую стабильность вязкости при хранении красок, а повышенная водоудерживающая способность снижает проникновение связующих веществ в бумажное полотно, сводя, таким образом, к минимуму повреждения поверхностных слоев, обусловленные адгезией «голодных» участков в поверхностном слое. Адгезионная способность сильно гидратированного оксиэтилкрахмала чрезвычайно высока и обеспечивает равномерное и высокое удержание наполнителей в слое

покрытия. Покрытия, содержащие оксиэтилкрахмал, отличаются хорошими восприимчивостью к краске [39] и печатными свойствами [40]. Оксиэтилирование крахмала приводит к повышенному диспергированию крахмальных зерен при варке, выгодному при приготовлении поверхностных окрашенных покрытий. Было установлено, что оксиэтилированный крахмал превосходит немодифицированный крахмал при производстве глиоксалевой мелованной бумаги [41].

Низкозамещенный оксиэтилированный крахмал применяют также для проклейки в массе, добавляя его при размоле волокон в роллах и в массу на мокром конце бумагоделательной машины [31]. При этом используется свойство производного клейстеризоваться при пониженных температурах, обеспечивающее лучшее разваривание зерен при температурных и влажностных условиях в сушилках по сравнению с немодифицированным крахмалом.

Низкозамещенный крахмал нашел определенное применение в клеевых композициях. Повышенные водоудерживающая и пленкообразующая способности благоприятным образом снижают до минимума проникновение клея в бумажное полотно. При склеивании гофрированного картона низкая температура клейстеризации обеспечивает высокую скорость изготовления нещелочного картона. Одновременно обеспечиваются преимущества при использовании клейстеризованного продукта в качестве носителя в клее для картона — повышенная водоудерживающая способность снижает миграцию клея из нанесенной полосы в картон.

б). Текстильная промышленность. Низкозамещенный оксиэтилкрахмал в текстильной промышленности применяют главным образом для шлихтования основы [42]. Сильно сниженная тенденция к студнеобразованию этого продукта сводит к минимуму затвердевание шлихты на слешере, а повышенные гладкость и гибкость пленки способствуют росту абразивной устойчивости нитей и повышению эффективности изготовления ткани. Улучшенная растворимость пленки значительно упрощает расшлихтовку: нередко удаление шлихты достигается всего только обычной стиркой с мылом.

Хорошая прозрачность пленок низкозамещенного оксиэтилкрахмала при аппретуре тканей обеспечивает жесткость отделки окрашенных изделий без ослабления цвета материала. Способность оксиэтилкрахмала взаимодействовать с меламиновыми и мочевино-формальдегидными смолами делает возможным получение так называемых перманентных аппретур.

в). Прочие возможности применения. Низкозамещенные оксиалкилкрахмалы применяют для крахмаления белья, где требуется текучесть и стабильная вязкость клейстера.

Оксиэтилкрахмал можно декстринизировать обычными способами. Полученные декстрины образуют клейстеры повышен-

ной устойчивости при более высоких концентрациях, чем обычные декстрины. Такие декстрины вполне пригодные для использования в качестве клеев для крафт-мешков, коробок, этикеток, конвертов, водостойких и неводостойких клеев для фанеры.

Как отмечалось выше, низкозамещенные оксипропилкрахмалы пригодны для пищевого применения. Они обладают желательными качествами для начинок пирогов, салатных приправ и пищевых загустителей.

III. ВЫСОКОЗАМЕЩЕННЫЕ ОКСИАЛКИЛКРАХМАЛЫ

1. Получение

При проведении реакции в водных суспензиях из-за набухания зерен крахмала трудно получить неклейстеризованный монофункционально замещенный продукт, содержащий более 0,1 оксиалкильной группы на глюкозный остаток. Для получения более высоких степеней замещения неклейстеризованных зерен необходимо вести этерификацию в присутствии ограниченного количества влаги или в жидкостях, в которых крахмал мало склонен или вообще не способен набухать, типа низших алифатических спиртов. Один из экономически выгодных и эффективных процессов [23] базируется на реакции окисей алкиленов в газообразной форме с неклейстеризованными зернами крахмала в присутствии небольшого количества щелочи или латентного щелочного катализатора. Для использования в качестве щелочных катализаторов удобны нейтральные соли щелочных металлов вследствие низкой стоимости и легкости введения в неклейстеризованные зерна крахмала. Такие соли, как хлористый натрий, в присутствии влаги образуют с окисями алкиленов достаточно гидроокиси натрия, чтобы обеспечить протекание реакции оксиэтилирования неклейстеризованного крахмала до степени замещения порядка одной оксиалкильной группы на глюкозный остаток. Предложен аналогичный способ [43], в котором в качестве катализаторов реакции окисей алкиленов с сухим неклейстеризованным крахмалом используют третичные амины или четвертичные аммониевые основания. Третичные амины с окисями алкиленов рекомбинируют с образованием сильных четвертичных аммониевых оснований, катализирующих реакцию этерификации. Другой способ [44] заключается в реакции набухшего, но неклейстеризованного крахмала с этерифицирующими реагентами, включая окиси алкиленов. В этом процессе с сухим крахмалом смешивают концентрированные растворы щелочи без набухания зерен до клейстеризованного резинообразного состояния. Запатентовано несколько других способов, базирующихся на реакции крахмала или муки зерновых с газообразными окисями алкиленов [45—49].

Реакции оксиалкилирования неклейстеризованного крахмала протекают эффективно и без помех при суспендировании влажного подщелоченного крахмала в низших алифатических спиртах или кетонах [50—52]. Неклейстеризованный крахмал способен интенсивно адсорбировать щелочи или соединяться с ними. Поэтому этерифицирующие реагенты предпочтительно взаимодействуют с сильнощелочным крахмалом, а не с низшими спиртами, в которых он суспендирован. Были легко получены значения средней степени замещения от 0,75 до 1 оксиэтильных групп на глюкозный остаток без набухания зерен до клейкого или затрудняющего фильтрацию состояния. Более высокие степени замещения повышают растворимость оксиалкилкрахмала в низших спиртах, а весьма высокозамещенные продукты становятся термопластичными [53]. Найдены другие способы, по которым оксиалкилирование крахмала проводят в высших спиртах [54] или в смесях органических растворителей [55].

Оксиалкилированные крахмалы в виде неклейстеризованных зерен можно приготовить также предварительным сшиванием зерен для подавления клейстеризации с последующим взаимодействием с окисью алкилена в водных суспензиях [56]. Таким способом можно получить фильтрующиеся и промывающиеся водой продукты.

Растворимые в холодной воде оксиалкильные эфиры крахмала получают реакцией подщелоченного крахмала с соответствующим этерифицирующим реагентом с последующей сушкой реакционной смеси на вальцовой сушилке. Было запатентовано несколько таких процессов [18, 57, 58]. Другие способы включают сушку оксиалкилкрахмалов на вальцовой сушилке с добавками типа борной кислоты, буры, гуммиарабика и сульфатов [59—62]. Полученные продукты отличаются повышенной диспергируемостью в холодной воде.

Крахмалаты натрия, приготовленные в спирте, при обработке окисью этилена образуют оксиэтиловый эфир [63]. Другие процессы объединяют сшивание крахмала бифункциональными реагентами и этерификацию монофункциональными реагентами, включая окиси алкиленов [64]. При этом достигается повышенная растворимость в воде и стабильность вязкости. Был предложен также способ осаждения эфиров крахмала из растворов солями с последующим отделением солей от эфирной фракции [65].

2. Свойства

Оксиалкилирование неклейстеризованного крахмала окисями низких алкиленов типа окиси этилена или пропилена вызывает прогрессирующее снижение температуры клейстеризации по мере увеличения степени замещения от 0,1 до 0,4 оксиалкильной

группы на глюкозный остаток. При повышении степени замещения от 0,4 до 1 эфиры нативного крахмала начинают лучше растворяться в холодной воде. Рост степени замещения до более 1 оксиалкильной группы на глюкозный остаток приводит к увеличивающейся сольватации низшими спиртами типа метанола и этанола. Оксиэтилкрахмалы со степенью замещения около 3 оксиалкильных групп на глюкозный остаток растворяются в спиртах и воде и являются термопластичными.

Высокозамещенные оксиэтил- и оксипропилкрахмалы в холодной воде образуют прозрачные бесцветные дисперсии, не проявляющие тенденций к ретроградации и исключительно стабильные к действию замораживания-оттаивания. Так как в полимерных цепях крахмала замещаются неионогенные группы, дисперсии относительно нечувствительны к электролитам. Они устойчивы также к биологической порче.

Пленки из высокозамещенных оксиэтил- и оксипропилкрахмала отличаются высокой прозрачностью и гладкостью, а также чрезвычайно гибки при обычной влажности. При нормальной и повышенной влажности они относительно нелипки и имеют значительно большее удлинение при разрыве в условиях повышенной влажности по сравнению с пленками из немодифицированного крахмала, очень быстро регидратируясь до клейкого, липкого состояния при увлажнении.

3. Применение

Промышленное применение высокозамещенных оксиалкильных эфиров крахмала находится в стадии развития, и производство их по сравнению с объемом производства низкозамещенных оксиэтилкрахмалов незначительно. Высокозамещенные крахмалы обладают достоинствами дешевых растворимых в холодной воде загустителей и пленкообразователей. Оксиэтилкрахмалы с относительно высокой степенью замещения устойчивы к воздействию микроорганизмов и могут быть использованы в качестве шлихты с низким БПК, чтобы свести к минимуму загрязнение вод после расшлихтовки.

Растворимые в холодной воде оксиалкильные эфиры крахмала можно использовать также в качестве клеев для набивной ткани, шлихты для основы, почтовых клеев, крахмалов для прачечных и специальных клеев [66]. Изучено применение оксиэтилкрахмала для консервирования кровяной плазмы [67—70]. Установлена его нетоксичность для животных и эффективность как средства гемодинамического действия. Исследована возможность применения в качестве стабилизатора суспензий при приготовлении дерматологических средств [71]. Водорастворимые оксиалкильные эфиры в композиции с предохранительными средствами были предложены как кондиционеры почвы [72]. Эфиры полисахаридов, в том числе крахмала, пригодны для

нанесения промежуточных водорастворимых слоев в многослойных фотографических материалах [73—75].

IV. ПРОЧИЕ ОКСИАЛКИЛПРОИЗВОДНЫЕ КРАХМАЛА

Утверждают, что оксиэтильные эфиры амилозы эффективны при шлихтовании пряжи [76] и при поверхностной проклейке бумаги [77]. Оксиэтиламилоза легко клейстеризуется и диспергируется обычными способами варки. При оксиэтилировании пшеничной муки [78—80] также были получены продукты с повышенной диспергируемостью и стабильностью клейстера.

Удалось приготовить смешанные производные крахмала, содержащие кроме оксиалкильных другие замещенные группы. Сообщалось об использовании крахмала, содержащего третичные аминоалкильные и оксиалкильные группы, в качестве эмульгаторов и стабилизаторов кетеновых димеров [81, 82] при проклейке бумаги.

Доступность и низкая стоимость окисей этилена и пропилена обусловливает перспективность работ в направлении модификации крахмала этими эпоксидами. Кроме указанных, исследовались и другие эпоксиды, продукты реакции которых с крахмалом проходят промышленную проверку. Эпоксидные реагенты, содержащие трегичные аминогруппы или четвертичные аммонийные группы, при взаимодействии с крахмалом и другими полимерными углеводами дают эфирные производные третичного амино- и четвертичного аммонийалкила, проявляющие катионные свойства [83—86]. Эти продукты применяют при проклейке бумаги и в качестве флоккулянтов. Оксистирилкрахмал, полученный взаимодействием крахмала с окисью стирола, предложен для проклейки текстиля и бумаги [87, 88]. Было установлено улучшение свойств клейстеров крахмала, модифицированного эпоксидами жирных кислот, амидов жирных кислот, высших спиртов и высших алифатических углеводородов [89].

Для приготовления поперечносвязанных крахмалов применяют также эпоксидные реагенты. Эпихлоргидрин [90, 91] и диэпоксиды типа диокиси лимонена [92] легко вступают в реакцию с неклейстеризованным крахмалом, образуя продукты с повышенной устойчивостью к клейстеризации и диспергированию зерен при варке.

V. СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hubert E. German Patent 363, 192 (1920).
2. Leuchs O., Hubert E. German Patent, 368, 413 (1920).
3. Hagedorn M., Ziese W., Reyle B., Bauer R. U. S. Patent 1, 876, 920 (1932); «Chem. Abstr». 1933, 27, 101.
4. Schorger A. W., U. S. Patent 1, 863, 208 (1932); «Chem. Abstr.», 1932, 26, 4174.

5. Schorger A. W. U. S. Patent 1, 941, 276 (1933); «Chem. Abstr.», 1934, 28, 1861.
6. Schorger A. W. U. S. Patent 1, 941, 277 (1933); «Chem. Abstr.», 1934, 28, 1861.
7. Schorger A. W., U. S. Patent 1, 941, 278 (1933); «Chem. Abstr.», 1934, 28, 1861.
8. Ziese W. «Z. Physiol. Chem.», 1934, 229, 213.
9. Ziese W. «Z. Physiol. Chem.», 1935, 230, 235.
10. Dreyfus H. U. S. Patent 2, 055, 892 (1936); «Chem. Abstr.», 1936, 30, 8615.
11. Dreyfus H. U. S. Patent 2, 055, 893 (1936); «Chem. Abstr.», 1936, 30, 8615.
12. Dreyfus H. U. S. Patent 2, 094, 100 (1937); «Chem. Abstr.», 1937, 31, 7888.
13. Kesler C. C., Hjermstad E. T. U. S. Patent 2, 516, 633 (1950); «Chem. Abstr.», 1950, 44, 11142.
14. Kesler C. C., Hjermstad E. T. Canadian Patent 520, 865 (1956).
15. Hobbs K. C. U. S. Patent 2, 801, 241 (1957); «Chem. Abstr.», 1957, 51, 18666.
16. Hobbs K. C., Kerr R. W, Kite F. E. U. S. Patent 2, 833, 759 (1958); «Chem. Abstr.», 1958, 52, 14205.
17. Hobbs K. C. U. S. Patent 2. 999, 090 (1961); «Chem. Abstr.», 1962, 56, 1658.
18. Brobst R. A. U. S. Patent 3, 049, 538 (1962); «Chem. Abstr.», 1963, 58, 651.
19. Fisher E. E., Estes R. R. U. S. Patent 3, 127, 392 (1964).
20. Kesler C. C., Hjermstad E. T. In: «Methods in Carbohydrate Chemistry», R. L. Whistler, ed. Academic Press Inc., New York, N. Y., Vol. IV, 1964, p. 304.
21. Tuschhoff J. V. U. S. Patent 3, 176, 007 (1965); «Chem. Abstr.», 1965, 62, 14918.
22. Kesler C. C., Hjermstad E. T. U. S. Patent 2, 516, 632 (1950); «Chem. Abstr.», 1950, 44, 11141.
23. Kesler C. C., Hjermstad E. T. U. S. Patent 2, 516, 634 (1950); «Chem. Abstr.», 1950, 44, 11142.
24. Kesler C. C., Hjermstad E. T. Canadian Patent 520, 866 (1956).
25. Hjermstad E. T. In «Industrial Gums.», R. L. Whistler, ed., Academic Press Inc., New York, N. Y., 1959, p. 727.
26. Whistler R. L., Spencer W. W.—«Arch. Biochem. Biophys.», 1960, 87, 137.
27. Schoch T. J., Maywald E. C. — «Anal. Chem.», 1956, 28, 385.
28. Harsveldt A. «Tappi», 1962, 45, № 2, 85.
29. Hull G. A., Schoch T. J. — «Tappi», 1959, 42, № 6, 438.
30. Schoch T. J. — «Tappi», 1952, 35, № 7, 11.
31. Casey J. P. — «Pulp and Paper», Interscience Publishers, Inc., New York, N. Y., 2nd Ed., Vol. II, 1960, pp. 956, 1128.
32. Harsveldt A. — «Chem. Ind». (London), 1961, 2062.
33. Desmarais A. J. U. S. Patent 3, 151, 996 (1964); «Chem. Abstr.», 1964, 61, 16292.
34. Nadelman A. H., Bauldauf G. H. — «Paper Trade J.», 1965, 149, № 40, 46.
35. Barber E. J., Earle R. H. Jr., Harris G. C. U. S. Patent 3, 219, 519 (1965).
36. Barber E. J., Maag C. E. U. S. Patent 3, 219, 518 (1965).
37. Black W. C. — «Tappi», 1956, 39, № 12, 199A.
38. Klug E. D. U. S. Patent 3, 117, 021 (1964); «Chem. Abstr», 1964, 60, 8234.
39. Fletcher C. H. — «Paper Trade J.», 1958, 142, № 42, 32.
40. Sweeney E. J. U. S. Patent 2, 885, 374 (1959); «Chem. Abstr», 1959, 53, 17511.
41. Buttrick G. W., Eldred N. R. — «Tappi», 1962, 45, № 11, 890.
42. Ruggeberg H. — «Staerke», 1955, 7, 101.
43. Kerr R. W., Faucette W. A. U. S. Patent 2, 733, 238 (1956); «Chem. Abstr.», 1956, 50, 6824.
44. Caldwell C. G., Martin I. U. S. Patent 2, 802, 000 (1957); «Chem. Abstr.», 1957, 51. 17215.
45. Staerkle M. A., Meier E. U. S. Patent 2, 698, 936 (1955); «Chem. Abstr.», 1955, 49, 4314.

46. Kerr R. W., Hobbs K. C. British Patent 741, 742 (1955); «Chem. Abstr.», 1957, 51, 3168.
47. Duintjer Wilkens Meihuizen & Co., N. V., British Patent 801, 524 (1958); «Chem. Abstr.», 1959, 53, 8674.
48. Monson L. T., Dickson W. J. U. S. Patent 2, 854, 449 (1958); «Chem. Abstr.», 1959, 53, 12209.
49. Broderick A. E. German Patent 1, 019, 288 (1957); «Chem. Abstr.», 1960, 54, 15974.
50. Kesler C. C., Hjermstad E. T. U. S. Patent 2, 845, 417 (1958); «Chem. Abstr.», 1959, 53, 2657.
51. Hjermstad E. T., Martin L. C. U. S. Patent 3, 135, 739 (1964); «Chem. Abstr.», 1964, 61, 4580.
52. Zuzuk H., Murakami Y., Taketomi N. — «Kogyo Kagaku Zasshi», 1964, 67, № 6, 932.
53. Jarowenko W. U. S. Patent 2, 996, 498 (1961); «Chem. Abstr.», 1962, 56, 1658.
54. Broderick A. E. U. S. Patent 2, 682, 535 (1954); «Chem. Abstr.», 1954, 43, 11100.
55. Benedict D. B., Broderick A. E. U. S. Patent 2, 744, 894 (1956); «Chem. Abstr.», 1956, 50, 16865.
56. Gill L. O., Wagoner J. A. U. S. Patent 3, 014, 901 (1961); «Chem. Abstr.», 1962, 56, 7564.
57. Lolkema J. U. S. Patent Reissue 23, 443 (1951); «Chem. Abstr.», 1952, 46, 2830.
58. Klug E. D. U. S. Patent 3, 033, 853 (1962); «Chem. Abstr.», 1962, 57, 2484.
59. Kerr R. W. U. S. Patent 2, 732, 309 (1956); «Chem. Abstr.», 1956, 50, 6824.
60. Kerr R. W. U. S. Patent 2, 903, 391 (1959); «Chem. Abstr.», 1960, 54, 1850.
61. Scholten's W. A. Chemische Fabrieken, Britich Patent 816, 049 (1959); «Chem. Abstr.», 1959, 53, 20868.
62. Moes G., German Patent 1, 117, 510 (1960); «Chem. Abstr.», 1962, 56, 8984.
63. Gaver K. M. U. S. Patent 2, 518, 135 (1950); «Chem. Abstr.», 1950, 44, 11142.
64. Lolkema J., Moes G. U. S. Patent 2, 853, 484 (1958); «Chem. Abstr.», 1959, 53. 1797.
65. Balassa L. U. S. Patent 2, 588, 463 (1952); «Chem. Abstr.», 1952, 46, 4830.
66. Lolkema J., Van der Meer W. A. Dutch Patent 81, 917 (1956); «Chem. Abstr.», 1957, 51, 9192.
67. Wiedersheim M. — «Arch. Intern. Pharmacodynamie», 1957, 111, № 3, 353,
68. Thompson W. L., Britton J. J., Walton R. P. — «J. Pharmacol. Exptl. Therap.», 1962, 136, 125.
69. Thompson W. L., Walton R. P. — «J. Pharmacol. Exptl. Therap.», 1964, 146, 359.
70. Murphy G. P., Demaree D. E., Gagnon J. A. — «J. Urol.», 1965, 93, No 5, 534.
71. Cronk D. H., Zopf. L. C. — «J. Am. Pharm. Assoc., Pract. Pharm. Ed.», 1953. 14. 302.
72. Moller F. A., Lolkema J. German Patent 963, 690 (1957); «Chem. Abstr.», 1960, 54, 10210.
73. Gevaert Photo-Producten N. V., Belgian Patent 617, 036 (1962); «Chem. Abstr.», 1963, 58, 9789.
74. Scott T. A. U. S. Patent 3, 047, 392 (1962); «Chem. Abstr.», 1962, 57, 16044.
75. Overman J. D. German Patent 1, 161, 478 (1964); «Chem. Abstr.», 1964, 60, 10100.
76. Lolkema J., Moes G., Vogel W. F. German Patent 1, 118, 151 (1961); «Chem. Abstr.», 1962, 56, 14501.
77. Cooperatieve Verkoop — En Productiever — eniging van Aardappelmeel en Derivaten «Avebe» G. A., British Patent 869, 192 (1961); «Chem. Abstr.», 1961, 55, 22878.
78. Rankin J. C., Mehltretter C. L., Senti F. R. — «Cereal Chem.», 1959, 36, 215.
79. Lancaster E. B., Pfeifer V. F. — «Cereal Chem.», 1960, 37, 189.

80. Rankin J. C., Rall J. G., Russel C. R., Rist C. E. — «Cereal Chem.», 1964, **41**, 111.
81. Harris G. C., Leonard R. A. U. S. Patent 3, 070, 594 (1963); «Chem. Abstr.», 1963, **53**, 11460.
82. Harris G. C., Weisgerber C. A. U. S. Patent 3, 070, 452 (1963); «Chem. Abstr.», 1963, **58**, 10398.
83. Schlack P. U. S. Patent 2, 131, 120 (1938); «Chem. Abstr.», 1938 **32**, 9341.
84. Caldwell C. G., Wurzburg O. B. U. S. Patent 2, 813, 093 (1957); «Chem. Abstr.», 1958, **52**, 2438.
85. Hullinger C. H., Yui N. H. U. S. Patent 2, 970, 140 (1961); «Chem. Abstr.», 1962, **57**, 2483.
86. Paschall E. F. U. S. Patent 2, 876, 217 (1959); «Chem. Abstr.», 1959, **53**. 12720.
87. Satterley K. P. U. S. Patent 3, 037, 017 (1962); «Chem. Abstr.», 1962, **57**, 7504.
88. Merle Y.—«Compt Rend.», 1959, **249**, 2560.
89. Wolff H. U. S. Patent 2, 923. 707 (1960); «Chem. Abstr.», 1960, **54**, 11525.
90. Konigsberg M. U. S. Patent 2. 500, 950 (1950); «Chem. Abstr.», 1950, **44**, 6666.
91. Hamerstrand G. E., Hcfreiter B. T., Mehltretter C. L. — «Cereal Chem.», 1960, **37**, 519.
92. Commerford D., Ehrenthal I. U. S. Patent 2. 977, 356 (1961); «Chem. Abstr.», 1961, **55**, 19289.