



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 05 141 T2 2004.07.22**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 149 846 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C08B 31/18**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 05 141.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 201 461.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **25.04.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **31.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **10.09.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **22.07.2004**

(73) Patentinhaber:

SCA Hygiene Products Zeist B.V., Zeist, NL

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(74) Vertreter:

Abitz & Partner, 81679 München

(72) Erfinder:

**Bragd, Petter, 3583 CC Utrecht, NL; Besemer, Arie
Cornelis, 3958 CC Amerongen, NL; Thornton,
Jeffrey Wilson, 1272 AI Huizen, NL**

(54) Bezeichnung: **Oxidation von Polysacchariden mit Nitroxylverbindungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation von Stärke und anderen Polysacchariden in einem wäßrigen Medium unter Verwendung von Hypochlorit in Gegenwart einer Nitroxylverbindung.

[0002] Die WO 95/07303 offenbart ein Verfahren zur Oxidation von Polysacchariden, einschließlich Stärke, unter Verwendung von Hypochlorit-TEMPO (Tetramethylpiperidin-N-oxyl) in Gegenwart einer katalytischen Menge Bromid bei einem pH-Wert zwischen 9 und 13 und einer Temperatur zwischen -5 und $+10^{\circ}\text{C}$. Dieses Verfahren führt zur selektiven Oxidation der Hydroxymethylgruppe in der 6-Stellung der Anhydroglucoseeinheiten zu einer Carboxylgruppe. In Beispiel IV dieses Dokuments wurde die Wirkung von Bromid untersucht, und die Ergebnisse legen nahe, daß in Abwesenheit von Bromid keine vollständige Umsetzung erzielt werden kann.

[0003] Die TEMPO-vermittelte Oxidation von Stärke ist auch in der DE-19746805 beschrieben. Die Reaktionsbedingungen gemäß dieser Offenbarung sind: Verwende etwa 7,5 mmol TEMPO und etwa 110 mmol Bromid pro Mol Stärke, Raumtemperatur und einen pH-Wert zwischen 7 und 9.

[0004] Die WO 99/23240 offenbart die Oxidation von Stärke mit TEMPO und Sauerstoff unter Verwendung eines Enzyms (Laccase). Als Referenz wird die chemische Oxidation mit TEMPO und Hypochlorit und Bromid bei pH 10,8 und 0°C beschrieben.

[0005] Die derzeitige Lehrmeinung ist, stets Bromid als einen Co-Katalysator bei der TEMPO-vermittelten Oxidation von Kohlenhydraten zu verwenden, da man annimmt, daß das Fehlen von Bromid für die Ausbeute und die Reinheit (Kettenabbau) des Polymerprodukts nachteilig ist. Die Verwendung von Bromid ist jedoch unerwünscht, da es korrosiv und umweltschädlich ist.

[0006] Gemäß der Erfindung wurde überraschenderweise gefunden, daß Stärke und verwandte Polysaccharide mit Hypochlorit und TEMPO bei fast neutralen Bedingungen in Abwesenheit eines Bromidkatalysators ohne Verlust der 6-Oxidationsselektivität oder der Ausbeute oxidiert werden können. Es wurde gefunden, daß der optimale pH-Wert niedriger ist (etwa pH 8–9) als bei der Bromidkatalyse (etwa pH 10). Um den optimalen pH-Wert herum wurde auch keine bedeutende Depolymerisation beobachtet. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Umgebungstemperaturen entspricht der der bei etwa 2°C durchgeführten bromidkatalysierten Reaktion, was einen praktischen Vorteil darstellt. Vorteilhafterweise entsprechen die Ergebnisse, was die Depolymerisation und andere unerwünschte Nebenreaktionen bei Umgebungstemperaturen betrifft, etwa denen des bei niedrigen Temperaturen durchgeführten Bromidverfahrens, und sie sind besser als beim Bromidverfahren, das bei Umgebungstemperaturen durchgeführt wird. Das Verfahren der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet,

daß diese Oxidation in Abwesenheit von Bromidkatalysator (oder einem anderen Halogenidkatalysator) bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9,3 und bei einer Temperatur zwischen 15 und 25°C durchgeführt wird.

[0007] Der bevorzugte pH-Wert hängt von dem speziellen Nitroxyl-Typ ab. Bei den meisten Nitroxylen, wie z. B. bei unsubstituiertem TEMPO und 4-Hydroxy-TEMPO, liegt der bevorzugte pH-Wert zwischen 8,0 und 9,5, insbesondere zwischen 8,3 und 9,0, wohingegen bei 4-Acetamido-TEMPO der bevorzugte pH-Wert zwischen 7,5 und 8,2 liegt.

[0008] Die Polysaccharide, die durch Anwendung des Verfahrens der Erfindung oxidiert werden können, sollten eine Hydroxymethylgruppe enthalten, zum Beispiel in der 6-Stellung der Monosaccharideinheit. Solche Polysaccharide sind u. a. stärkeartige Polysaccharide (α -1,4-Glucane), Pullulan und andere α -1,3-Glucane, celluloseartige Polysaccharide (β -1,4-Glucane) und andere β -Glucane, wie z. B. Chitin, Fructane, Galacto- und Glucomannane (Guar und dergleichen), Xyloglucane usw.

[0009] Das Verfahren der Erfindung betrifft insbesondere die Oxidation von Stärke und Stärke-Analoga und -Derivaten, wie z. B. von gelatinierter Stärke, hydrolysierte Stärke, Amylose, Amylopektin, alkylierter, hydroxyalkylierter, carboxyalkylierter, aminoalkylierter, acylierter Stärke usw. Die einzige Bedingung ist, daß wenigstens ein Teil der 6-Hydroxyl-Funktionen als solche noch verfügbar sind. Der durch das Verfahren erreichbare Oxidationsgrad kann, basierend auf der beabsichtigten Verwendung, durch Auswahl der geeigneten Hypochloritmenge bestimmt werden. Das Hypochlorit kann als solches oder als ein Vorläufer, z. B. als molekulares Chlor, verwendet werden. Bei einem niedrigen Oxidationsgrad wird eine Mischung aus 6-Aldehydstärke und 6-Carboxystärke erhalten, wohingegen bei höheren Oxidationsgraden (z. B. mehr als 50%) 6-Carboxystärke das überwiegende Produkt ist. Für eine vollständige Oxidation zur 6-Carboxystärke werden zwei Mol Hypochlorit pro Mol Stärkeeinheit (d. h. Anhydroglucoseeinheit) benötigt. Wenn ein aldehydfreies Produkt bei teilweiser Oxidation erwünscht ist, kann sämtliches Aldehydprodukt entweder zum Alkohol reduziert werden, z. B. mit Borhydrid, oder zum Carboxylprodukt oxidiert werden, z. B. mit Natriumchlorit.

[0010] Die zu verwendende Nitroxylverbindung kann eine beliebige organische Nitroxylverbindung sein, die keine α -Wasserstoffatome besitzt, wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-N-oxyl (TEMPO), 2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin-N-oxyl (PROXYL), 4-Hydroxy-TEMPO, 4-Acetamido-TEMPO und andere Derivate davon. Es ist bevorzugt, eine relativ geringe Menge an TEMPO zu verwenden, insbesondere zwischen 3 und 7,2 mmol Nitroxylverbindung pro Mol Stärkeeinheit.

Beispiel

[0011] Kartoffelstärke (12,2 g, 10,0 g Trockenge-

wicht, 62 mmol) wurde in entmineralisiertem Wasser (450 ml) bei 95°C unter mechanischem Rühren gelatinisiert. Anschließend wurde die Lösung langsam auf 20°C abgekühlt. TEMPO (4–8 mg pro g Stärke) wurde in der Stärkelösung aufgelöst. Eine Hypochloritlösung (Konzentration 2,0 mol/l) wurde in 2-ml-Portionen zugegeben. Insgesamt wurden 86 mmol zugegeben, was einem theoretischen Oxidationsgrad von 70% entspricht. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 0,5 M NaOH bei 8,5 gehalten, was durch ein pH-Stat gesteuert wurde. Nach dem Ende der Reaktion wurden verbleibende Carbonylzwischenprodukte durch Natriumborhydrid (0,2 g) wieder zum Alkohol reduziert. Das oxidierte Material wurde in 2 Volumen Ethanol ausgefällt, durch Filtration abgetrennt, mit Aceton gespült und in einem Vakuumofen bei 30°C getrocknet. Anschließend wurde das Produkt wieder in Wasser gelöst, durch einen Ionenaustauscher geleitet (Dowex-50WX8-100-Kationenaustauscher, Sigma) und gefriergetrocknet, um die Salze zu entfernen und die Carboxylate in die protonierte Form umzuwandeln. ^{13}C -NMR (D_2O) δ (ppm) : 99,2 (C-1), 73,2, 73,7, 74,0, 74,5 (C-2-5), 61,7 (C-6), 177,6 (C-6 oxidiert). Die isolierte Ausbeute betrug über 90% bei einem Oxidationsgrad von 65%. Die Größenausschlußchromatographie zeigte eine sehr geringe Depolymerisation. Das Elutionsmuster war mit dem Muster, das sich aus der Oxidation unter Verwendung von Bromid bei 2°C ergibt, nahezu identisch, und es zeigte eine geringere Zersetzung, verglichen mit der Oxidation unter Verwendung von Bromid bei 20°C.

ation bei einem pH-Wert zwischen 7,3 und 8,3 durchgeführt wird.

7. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1–6, bei dem das Polysaccharid Stärke oder ein Stärkederivat ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oxidation von Polysacchariden in einer wäßrigen Lösung oder Suspension unter Verwendung von Hypochlorit in Gegenwart einer katalytischen Menge einer Nitroxylverbindung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidation in Abwesenheit eines Bromidkatalysators bei einem pH-Wert zwischen 7 und 9,3 und bei einer Temperatur zwischen 15 und 25°C durchgeführt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem zwischen 3 und 7,2 mmol Nitroxylverbindung pro Mol Monosaccharideinheit des Polysaccharids verwendet werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Nitroxylverbindung TEMPO (Tetramethylpiperidin-N-oxyl) oder 4-Hydroxy-TEMPO ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, bei dem die Oxidation bei einem pH-Wert zwischen 8,3 und 9,0 durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, bei dem die Nitroxylverbindung 4-Acetoxy-TEMPO ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, bei dem die Oxi-