

19



Octroiraad
Nederland

11 Publikatienummer: **9301905**

12 **A TERINZAGELEGGING**

21 Aanvraagnummer: **9301905**

22 Indieningsdatum: **04.11.93**

51 Int.Cl.⁶:
**C08B 31/18, C07C 45/30,
C08B 15/02, C08B 33/08,
C08B 35/08, C08B 37/00**

43 Ter inzage gelegd:
01.06.95 I.E. 95/11

71 Aanvrager(s):
**Instituut voor Agrotechnologisch Onderzoek
(ATO-DLO) te Wageningen**

72 Uitvinder(s):
**Sarah Veelaert te Antwerpen, België. Dirk de Wit
te Bennekom. Huibert Tournois te Rhenen**

74 Gemachtigde:
**Ir. L.C. de Bruijn c.s.
Nederlandsch Octroobureau
Scheveningseweg 82
2517 KZ 's-Gravenhage**

54 **Werkwijze voor het oxyderen van koolhydraten**

57 De uitvinding biedt een werkwijze voor het oxyderen van koolhydraten met perjodaat in een waterhoudend medium, waarbij men een minder dan equivalente hoeveelheid (bij voorbeeld 10 mol%) perjodaat gebruikt en het perjodaat tijdens de reactie regeneert. Het perjodaat regeneert men bij voorkeur elektrochemisch in een afzonderlijke reactieruimte. De oxydatie leidt tot dialdehyd-koolhydraten, waarin met voordeel 30-85% van de beschikbare groepen tot dialdehydgroepen zijn geoxydeerd.

NL A 9301905

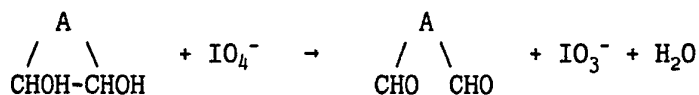
De aan dit blad gehechte afdruk van de beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en) bevat afwijkingen ten opzichte van de oorspronkelijk ingediende stukken; deze laatste kunnen bij de Octroiraad op verzoek worden ingezien.

Werkwijze voor het oxideren van koolhydraten

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het oxideren van koolhydraten die twee naburige secundaire alcoholfuncties bezitten.

De oxidatie van dergelijke koolhydraten kan leiden tot dialdehyd-
 5 koolhydraten. De reactieve aldehydgroepen maken dergelijke dialdehyd-
 verbindingen geschikt voor vele toepassingen, bij voorbeeld als ver-
 knopingsmiddel voor natuurlijke en synthetische polymeren, voornamelijk
 met als doel een verbetering van de vochtgevoeligheid en het verkrijgen
 van onoplosbare films en vezels. Aldus wordt dialdehyd-zetmeel in de
 10 papier-, leder- en textielindustrie toegepast. Ook is het bruikbaar als
 additief in lijm, bindmiddelen, coatings, fotografisch materiaal, ver-
 dikkingsmiddelen, cosmetica, kunststoffen e.d. Een onlangs ontwikkelde
 toepassingsmogelijkheid is die van dragermateriaal voor eiwitten bij
 voorbeeld voor gebruik in de diagnostiek. Voor de toepassing in papier
 15 wordt ook kationisch dialdehyd-zetmeel gebruikt, in verband met de
 interactie van de positieve (ammonium)groepen met de negatief geladen
 cellulose. Verder kunnen uit dialdehyd-koolhydraten door verdere oxidatie
 dicarbonsuur-koolhydraten worden verkregen, welke onder meer geschikt
 zijn als calcium-complexerende stoffen (fosfaatvervangers).

20 Bekend is dat koolhydraten met perjoodzuur of perjodaatzouten,
 lood(IV)zouten of permanganaat tot dialdehyd-koolhydraten kunnen worden
 geoxideerd; de oxidatie van inuline met perjodaat is bij voorbeeld
 beschreven door Maekawa en Nakajima, *J. Agr. Chem. Soc. Japan* 28, 357-363
 (1954) (zie *Chem. Abs.* 10078c (1954)). De oxidatie van koolhydraten met
 25 perjodaat kan worden weergegeven met onderstaande vergelijking, waarin
 A voor de rest van een monosacharide-eenheid van het koolhydraat staat.



30 Het oxiderende ion kan, in plaats van het in de vergelijking weergegeven
 metaperjodaat IO_4^- , meestal als H_4IO_6^- , en perjoodzuur, H_5IO_6 , ook para-
 perjodaat $\text{H}_2\text{IO}_6^{3-}$ zijn.

De bekende werkwijzen voor de oxidatie van koolhydraten tot
 dialdehyd-koolhydraten, waaronder die met perjodaat, hebben als nadeel

dat deze met een hoog verbruik aan, meestal duur, oxidatiemiddel (perjodaat) gepaard gaan. Regeneratie van het verbruikte perjodaat is al wel overwogen, maar de daartoe voorgestelde werkwijzen zijn weinig doeltreffend en, als gevolg van verontreiniging door elektrodemetaal, onbevredigend en duur. Verder leiden de bekende werkwijzen voor de oxidatie van koolhydraten tot ten minste equivalente hoeveelheden zout in het eindprodukt, wat scheidingsproblemen oplevert en/of de toepassingsmogelijkheden van het produkt beperkt. Bovendien zijn meestal lange reactietijden nodig.

10 Gevonden is nu een werkwijze voor de oxidatie van koolhydraten met perjodaat in waterig milieu met een lager verbruik aan perjodaat per gevormde dialdehydfunctie, waarbij bovendien geringere hoeveelheden zout ontstaan; tevens zijn de reactietijden aanzienlijk verkort.

15 De werkwijze volgens de uitvinding wordt gekenmerkt doordat men een minder dan equivalente hoeveelheid perjodaat gebruikt en het perjodaat tijdens de reactie regenerereert.

20 Het blijkt dat bij de oxidatie van koolhydraten met perjodaat de omzetting bij lage omzettingsgraad relatief snel verloopt en bij hoge omzettingsgraad, d.w.z. wanneer ongeveer de helft van de beschikbare glycolgroepen (groepen van twee naburige secundaire alcoholfuncties) in dialdehydgroepen is omgezet, aanzienlijk vertraagd is. Bij nadere bestudering blijkt de reactie tussen koolhydraat en perjodaat in het begin een tweede-ordeverloop te hebben, hetgeen wil zeggen dat de reactiesnelheid rechtstreeks afhankelijk is van zowel de koolhydraatconcentratie als de perjodaatconcentratie. Wanneer een aanmerkelijk deel, in de orde van 50%, van het koolhydraat is omgezet, is de reactiesnelheid lager geworden dan op grond van een tweede-orde-kinetiek mag worden verwacht. Terwijl een omzetting van enkele tientallen procenten in minuten, of hooguit enkele uren wordt verkregen, vereisen hoge omzettingsgraden van bij voorbeeld meer dan 85%, extreem lange reactietijden, in de orde van vele dagen.

30 Verder is gevonden dat sommige eigenschappen van dialdehyd-koolhydraten, zoals de complexerende eigenschappen en de reactiviteit, niet minder goed zijn, wanneer het percentage dialdehydgroepen in de orde van bij voorbeeld 50% in plaats van bij voorbeeld 90% van het theoretische maximum ligt. Verondersteld wordt, dat hierbij (hemi)acetaalvorming tussen een primaire hydroxylgroep en een of twee aldehydgroepen in een vergaand geoxideerd koolhydraat een rol speelt. Andere eigenschappen,

zoals de oplosbaarheid in water en de biologische afbreekbaarheid, blijken bij minder volledig geoxideerde koolhydraten zelfs beter te zijn.

De beste resultaten, zowel wat betreft materiaalverbruik en reactietijd, als wat betreft eigenschappen van het produkt van de werkwijze volgens de uitvinding, worden verkregen wanneer de oxidatie van het koolhydraat wordt voortgezet totdat er per oorspronkelijke monosacharide-eenheid 0,3 tot 0,85, in het bijzonder 0,4 tot 0,65 dialdehyd-groepen zijn gevormd, d.w.z. bij een oxidatiegraad van 30-85%, in het bijzonder 40-65%.

Onder een minder dan equivalente hoeveelheid perjodaat wordt verstaan een hoeveelheid van minder dan 1 mol perjodaat per monosacharide-eenheid. In het bijzonder gebruikt men minder dan 0,75 mol perjodaat per monosacharide-eenheid, en bij voorkeur 0,02-0,5, met bijzondere voorkeur 0,05-0,25 mol perjodaat per monosacharide-eenheid. Bij dergelijke lage perjodaat/koolhydraat-verhoudingen is het terugwinnen van perjodaat na de reactie eenvoudiger en goedkoper (minder wasstappen) en kunnen betrekkelijk hoge koolhydraat-concentraties worden toegepast met daardoor minder ongewenste zijreacties. Door de gelijktijdige regeneratie kan, ondanks de remming van de oxidatie tegen het eind van de reactie, een redelijke reactiesnelheid in stand worden gehouden.

Als koolhydraat dat met de werkwijze volgens de uitvinding tot dialdehyd-koolhydraat kan worden geoxideerd komen in principe alle disachariden, oligosachariden en polysachariden, die ten minste in een monosacharide-eenheid, maar bij voorkeur in de meerderheid van de monosacharide-eenheden een glycolfunctie, d.w.z. een vicinale dihydroxy-groep bezitten in aanmerking. Voorbeelden zijn zetmeel, cellulose, inuline, en natuurlijke en kunstmatige analoga en derivaten daarvan, maar ook sucrose, lactose en maltose. Ook behoren daartoe geoxideerde koolhydraten, bij voorbeeld koolhydraten waarin een gedeelte van de primaire hydroxylgroepen is vervangen, bij voorbeeld door carbonzuurgroepen of door ammoniumgroepen.

Het regenereren van het verbruikte perjodaat, d.w.z. het bij oxidatie daarvan verkregen jodaat en eventuele andere oxidatietoestanden van jood zoals jodide, vindt gelijktijdig met de oxidatiereactie plaats. Deze regeneratie kan chemisch verlopen, bij voorbeeld met chloor of hypochloriet, maar wordt bij voorkeur elektrochemisch uitgevoerd.

Bij voorkeur voert men de regeneratie in een van de reactieruimte gescheiden ruimte (cel) uit. Een bruikbare elektrolysecel is op zichzelf

9301905

bekend en wordt bij voorbeeld gevormd door een potentiostaat met drie elektroden: anode met elektrochemisch afgezet lood op inert materiaal zoals platina, koolstof, titaan of titaanoxide, of in een polymeer-matrix ingebedde looddeeltjes; kathode van inert materiaal, zoals platina of roestvast staal; gangbare Ag/AgCl-referentie-elektrode. Andere elektrode-materialen zijn evenzeer bruikbaar. De elektrochemische regeneratie kan plaats vinden met bijvoorbeeld een stroomdichtheid van 1,5-3 A/dm² bij een potentiaal van ongeveer 1,8 V.

De gescheiden, gelijktijdige regeneratie wordt zodanig uitgevoerd dat het koolhydraat niet of nauwelijks onder invloed van de voor de regeneratie gebruikte potentiaal komt. Dit kan men bereiken door tussen de reactieruimte en de elektrochemische cel een geschikt filter of membraan te plaatsen, dat hoofdzakelijk permeabel is voor de ionogene en neutrale joodverbindingen en niet of minder permeabel voor het koolhydraat en eventuele ontledingsprodukten van de elektroden. De materialen voor een dergelijk membraan worden afhankelijk van het koolhydraat, in het bijzonder de ketenlengte daarvan, gekozen. Geschikte materialen voor gebruik met langketenige koolhydraten zoals zetmeel en inuline zijn bij voorbeeld natrium-cellulosesulfaat, celluloseacetaat en polyvinylalcohol.

Voorbeeld

Semi-continue bereiding van dialdehydzetmeel

Aardappelzetmeel (Avebe, 162 g, 1 mol) wordt gesuspenseerd in 1,6 l water en in een reactievat van 2,5 l gebracht. Aan de suspensie wordt 21,4 g (0,1 mol) natrium-metaperjodaat (Merck) toegevoegd. Via een voor zetmeel ondoorlatend membraan (natrium-cellulosesulfaat) wordt de uit de suspensie verkregen oplossing naar een elektrolysevat gepompt. Het elektrolysevat bevat een anode met een katalytische looddioxidelaag op titaanoxide (Ti₄O₇, Ebonex®), een kathode van platina en een Ag/AgCl-referentie-elektrode, met een perfluorosulfonzure kationenwisselaar (Nafion®) als scheidingsmembraan tussen anoderuimte en kathoderuimte. Het elektrode-oppervlak bedraagt 4 dm², de opgelegde spanning tussen anode en referentie-elektrode bedraagt 1,8 V en de stroomdichtheid bedraagt 2 A/dm². De geregenereerde perjodaatoplossing wordt via een leiding met een membraan dat ondoorlatend voor loodzouten en doorlatend voor perjodaationen is, naar het reactievat teruggepompt. Bij een stroomrendement van 70%, een pH van 3 tot 5 en een temperatuur van 25 °C wordt na ongeveer een half uur een oxidatiegraad (dialdehyd-zetmeel) van 50% gehaald, binnen

9301905

een uur een oxidatiegraad van 65% gehaald en na ongeveer 10 uur een oxidatiegraad van 95%.

5 De oxidatiegraad wordt bepaald doordat van een reactiemonster de perjodaatreactie wordt gestopt en het oxidatieproduct wordt gereduceerd door behandeling met 0,8 M natriumboorhydride in 0,1 M natriumhydroxide-oplossing, gevolgd door hydrolyse met zwavelzuur bij verhoogde temperatuur. Geoxideerde en niet-geoxideerde anhydroglucose-eenheden van zetmeel leveren daarbij respectievelijk erytritool en glucose op, welke d.m.v. HPLC kwantitatief worden bepaald.

10 Van aldus verkregen dialdehyd-zetmeel met een oxidatiegraad van 50% is de biologische afbreekbaarheid bepaald. De verdwijnsnelheid, bepaald met een gemodificeerde Sturm-test (ASTM D5209) en een twee-fasen (lucht/water) BOD-test (NEN 6516), is twee maal zo groot als van 100% dialdehyd-zetmeel.

9301905

Conclusies

- 5 1. Werkwijze voor het oxideren van koolhydraten met perjodaat in een waterhoudend medium, met het kenmerk dat men een minder dan equivalente hoeveelheid perjodaat gebruikt en het perjodaat tijdens de reactie regenerereert.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij men het perjodaat regenerereert in een afzonderlijke reactieruimte.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij men het perjodaat elektrochemisch regenerereert.
- 10 4. Werkwijze volgens een der conclusies 1-3, waarbij men de ruimte waarin men het perjodaat regenerereert door middel van een semipermeabele wand scheidt van de ruimte waarin men het koolhydraat oxideert.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, waarbij men 0,05 - 0,25 mol perjodaat per mol monosacharide-eenheid gebruikt.
- 15 6. Werkwijze volgens een der conclusies 1-5, waarbij men zetmeel, cellulose, inuline, of analoga of derivaten daarvan oxideert.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, waarbij men het koolhydraat oxideert tot een gehalte van 0,3 - 0,85 dialdehyd-functies per oorspronkelijke monosacharide-eenheid.
- 20 8. Werkwijze volgens een der conclusies 1-6, waarbij men het koolhydraat oxideert tot een gehalte van 0,4 - 0,65 dialdehyd-functies per oorspronkelijke monosacharide-eenheid.
9. Geoxideerd koolhydraat, verkrijgbaar met de werkwijze volgens conclusie 7 of 8.

9301005