

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 127814

Int. Cl. C 08 b 19/04 kl. 39b¹-19/04

Patentsøknad nr. 170.961 Inngitt 13.12.1967

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.7.1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 20.8.1973

Prioritet begjært fra: 29.4.1964 Sveits,
nr. 5615/64

Avdelt fra søknad nr. 157.873
(Utl. skrift nr. 126.377)

Société des Produits Nestlé S.A.,
Vevey, Sveits.

Oppfinner: Jürgen Solms, Jacob Burckhardt Str. 19,
Zürich, Sveits.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Vannuoppløselig inklusjonsharpiks for anvendelse som
selektivt adsorbsjonsmiddel og beskyttelsesmiddel
samt fremgangsmåte til fremstilling derav.

Foreliggende oppfinnelse vedrører vannuoppløselig inklusjonsharpiks for anvendelse som selektivt adsorbsjonsmiddel og beskyttelsesmiddel samt fremgangsmåte til fremstilling derav.

Med uttrykket "inklusjonsharpiks" menes harpiksholdige stoffer som er uoppløselige i vann og som har den egenskap at de danner inklusjonskomplekser.

Flere karbohydrater kan danne inklusjonskomplekser med forbindelser av lav molekylvekt. De karbohydrater som har denne egenskap har hule spiralformede eller sylindriske molekyler som har evne til å inneslutte flere forskjellige uorganiske og organiske forbindelser i hulrommene i molekylet. De resulterende inklusjonskomplekser består av to forskjellige komponenter, vertmolekylet og gjestmolekylet.

Kreftene som binder vert- og gjestmolekylene sammen er av

127814

Van der Waal typen, dvs. snarere fysiske enn kjemiske krefter. Kompleksene er imidlertid temmelig stabile og gjestmolekylene er beskyttet, f.eks. mot enzymatisk eller oksyderende angrep, og har i alminnelighet nedsatt flyktighet.

Et trekk ved inklusjonsharpiksen er at ved dannelsen av inklusjonskomplekser er harpiksene selektive fordi gjestmolekylene omsluttet ifølge deres form og ikke ifølge ladning eller molekylvekt. En anvendelse av harpiksene er således i en ny type kromatografi hvor to eller flere strukturelle isomerer kan skilles ved bruk av en harpiks som spesifikt bare inneholder en av isomerene.

I norsk søknad nr. 157 873 beskrives en vannuoppløselig inklusjonsharpiks som består av en kryssbundet forbindelse valgt fra cyklodextrin, acyklisk dextrin og amylose, hvilken forbindelse er kryssbundet med et kryssbindemiddel ved dens reaktive hydroksylgruppe. Disse inklusjonsharpikser som er uoppløselige i vann og oppviser inklusjonsegenskaper overfor spesielle organiske og uorganiske forbindelser, fremstilles ved at minst noen av de reaktive hydroksylgrupper i cyklodextrin, acyklisk dextrin eller amylose omsettes med et kryssbindemiddel som kan danne kryssbindinger med de reaktive hydroksylgrupper, hvor det som kryssbindemiddel anvendes formaldehyd eller en bifunksjonell forbindelse.

Blant forbindelser som kan anvendes for dannelsen av kryssbindinger med hydroksylgrupper er forbindelser med reaktive halogenatomer, særlig kloratomer, og også forbindelser med epoksygrupper. Spesielt egnede forbindelser er epiklorhydrin, diklorhydrin, diepoksybutan, diepoksy-propyleter, etylenglykoldiepoksy-propyleter og beslektede forbindelser.

Det er ifølge oppfinnelsen funnet at det er mulig å modifisere strukturen til den ovenfor omtalte cyklodextrinharpiks slik at det oppnåes en inklusjonsharpiks med andre reaksjonsegenskaper. Ifølge foreliggende oppfinnelse er det således tilveiebragt vannuoppløselig inklusjonsharpiks som er kjennetegnet ved at den består av en med hensyn til de sekundære hydroksylgrupper oksydert kryssbundet cyklodextrinharpiks.

Denne inklusjonsharpiks som oppviser inklusjonsegenskaper overfor spesielle organiske og uorganiske forbindelser og som kan anvendes som selektivt adsorpsjonsmiddel og kjemisk beskyttelsesmiddel, fremstilles ifølge oppfinnelsen ved at de sekundære hydroksylgrupper i kryssbundne cyklodextrinharpikser oksyderes og at det som oksydasjons-

middel anvendes et perjodat. Oksydasjonen med periodat leder til dannelse av aldehydgrupper istedenfor de sekundære hydroksylgruppene i karbohydratet. Slike produkter er spesielt nyttige som sulfittfjerningsmidler og er stabile overfor alkalier. De oksyderte harpikser kan om ønsket behandles med hydroksylamin, hvilket resulterer i reaksjonsprodukter av oksim-typen, som har en betydelig affinitet overfor metallioner. Strukturen til de oksyderte harpikser kan også modifieres ved reduksjon f.eks. med natriumborhydrid eller litiumaluminiumhydrid. De oksyderte harpiksene kan om ønsket videre modifieres f.eks. ved en annen oksydasjon med et mildt oksydasjonsmiddel slik som natriumkloritt, og dette gir de karboksylderivater, som danner stabile salter med tunge metallioner. Disse harpikser er således også i stand til å virke som meget spesifikke ioneutvekslingsharpikser.

Inklusjonsharpiksene ifølge foreliggende oppfinnelse kan anvendes til forskjellige formål. Inklusjonskompleksene kan f.eks. dannes mellom harpiksene og spesielle forbindelser som er tilstede i blanding med andre forbindelser. Dette kan gjøres ved ganske enkelt å tilsette harpiksen, i pulverform eller granulatform, til en oppløsning inneholdende den ønskede forbindelse og blandingen gis anledning til å nå likevektsbetingelser. Separeringen kan alternativt foretas i en kolonne ved bruk av en spesiell temperatur, pH og/eller oppløsningsmiddelgradienter, idet harpiksen omslutter gjestmolekylet i overensstemmelse med dets form. Inklusjonskomplekset kan deretter fjernes f.eks. ved filtrering eller dekantering og forbindelsen kan gjenvinnes fra komplekset f.eks. ved oppvarming til forhøyet temperatur eller ved dampdestillasjon.

Inklusjonskompleksene kan alternativt dannes ved å føre en oppløsning inneholdende den ønskede forbindelse gjennom en kolonne inneholdende inklusjonsharpiksen.

En videre anvendelse av inklusjonsharpiksene, er til stabilisering av flyktige og/eller ustabile stoffer slik som vitaminer og flyktige aromatiske bestanddeler som finnes i matvarer.

Følgende eksempel illustrerer oppfinnelsen.

Eksempel 1

7 g av en inklusjonsharpiks fremstilt fra cyclodextrin og epiklorhydrin, innføres i en oppløsning inneholdende 3 % vekt/volum av natriumklorid og 200 ml 0.4M natriumperjodat. Reaksjonsblandingen holdes på et mørkt sted i 24 timer ved 4°C. Det resulterende dialdehydderivat av harpiksen vaskes med etylenglykol og frigjøres fra jodatet

127814

med vann. Sluttlig vaskes det med aceton og tørkes under forminsket trykk.

1 g av den oksyderte harpiks tilsettes til 100 ml. 0.1 N bisulfittoppløsning. Når likevekt er nådd har harpiksen absorbert 5 milliekvivalenter (dvs. mer enn 50 %) av den tilstedeværende bisulfitt.

P a t e n t k r a v

1. Vannuoppløselig inklusjonsharpiks for anvendelse som selektivt adsorbsjonsmiddel og beskyttelsesmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at den består av en med hensyn til de sekundære hydroksylgrupper oksydert kryssbundet cyclodextrinharpiks.

2. Fremgangsmåte til fremstilling av inklusjonsharpiks ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at de sekundære hydroksylgrupper i kryssbundne cyclodextrinharpikser oksyderes og at det som oksydasjonsmiddel anvendes et perjodat.

Anførte publikasjoner: -