



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94192163.8

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08B 31/18

[43]公开日 1996 年 6 月 5 日

[22]申请日 94.5.17

[30]优先权

[32]93.5.26 [33]DE[31]P4317519.8

[86]国际申请 PCT/EP94/01599 94.5.17

[87]国际公布 WO94/28030 德 94.12.8

[85]进入国家阶段日期 95.11.20

[71]申请人 汉克尔股份两合公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

[72]发明人 康拉德·恩格斯哥彻恩

赫伯特·费希尔

[74]专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

代理人 范明娥

C08B 15/04 C11D 3/22

权利要求书 4 页 说明书 12 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 基于多糖类制备聚羧酸酯

[57]摘要

本发明涉及用二氧化氮/四氧化二氮氧化多糖类而制备聚羧酸或其酯的方法,至少将多糖的伯醇基团转化为羧酸基团,并任选地部分中和所形成的羧酸基团。氧化所应是按连续方式,在 80℃ 以上的温度下,在有或没有氧存在的情况下进行,在反应区反应混合物的停留时间为 1~30 分钟。

# 权 利 要 求 书

---

1、用二氧化氮/四氧化二氮氧化由多糖制备聚羧酸或其盐的方法，至少使一部分多糖的伯醇基团转变为羧基以及有时至少部分地中和所产生的羧酸基团，其特征在于，该氧化反应是以连续方式，在80℃以上的温度下，在有氧或无氧的条件下进行且反应混合物在反应区域的停留时间为1至30分钟，优选为5至30分钟尤其是10至30分钟。

2、按权利要求1的方法，其特征在于，氧化反应在温度为100℃至140℃，优选100℃至130℃尤其是110℃至120℃的条件下进行。

3、按权利要求1或2的方法，其特征在于，氧化反应在封闭的反应系统内在反应温度下进行其绝对压力为1至40巴，尤其是3至15巴。

4、按权利要求1至3的任一方法，其特征在于，多糖是在无氧作为共氧化剂的条件下进行氧化反应时，其二氧化氮/四氧化二氮的加入量，对于含一个伯醇基团的多糖单体结构来说，按全部以二氧化氮的等量摩尔数计算，该量应为0.1至3摩尔，尤其是0.3至2摩尔。

5、按权利要求4的方法，其特征是，在一氧化氮氧化为二氧化氮后在反应区末端的气相进行再循环。

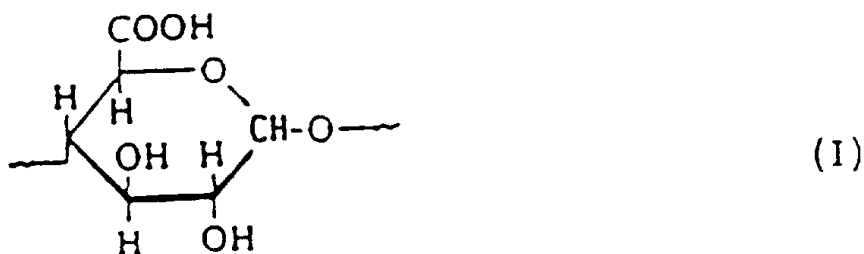
6、按权利要求1至3的任一方法，其特征在于，多糖在有氧作为共氧化剂的情况下进行的氧化反应时，其二氧化氮/四氧化二氮的加入量对于含一个伯醇基团的多糖单体结构来说，按全部以二氧

化氮的等量摩尔数计算，该量应最多为2摩尔，尤其是0.1至1摩尔。

7、按权利要求6的方法，其特征在于，在反应系统中的压力是通过气态氧或通过由氧和至少一种在该反应条件下是隋性气体所组成的混合气体的加压来保持，其中在气体混合物中氧的体积含量为1%至30%，特别是3%至10%而且作为惰性气体优选的是氮、氩、二氧化碳，尤其是氮气，或者是由这些气体组成的混合气体。

8、按权利要求6或8的方法，其特征在于，所用的氧气可以是以空气，尤其是以合成空气的形式。

9、按权利要求1至8的任一方法，其特征在于，以使用多葡聚糖尤其是天然源的作为多糖，并且其氧化反应的停留时间应当使含式1的氧化的脱水葡萄糖单位的氧化产物用统计方法平均至少为15 (Mol) %，尤其是至少为25 (Mol) %，特别优选为至少占35 (Mol) %，



其中优选的是不产生其它主要量的氧化副产物且使式I的氧化的脱水葡萄糖单位的含量高达约100 (Mol) %，特别是在约70 (Mol) %至约95 (Mol) %。

10、按根据要求1至9的任一方法，其特征在于，多糖以悬浮体的形式存在于在该反应条件下呈惰性的液体中，尤其是卤化烃，优选的是四氯化碳。

11、按权利要求10的方法，其特征在于，反应是在带有静止混

合器的管式反应器内或在至少有二级的阶式搅拌容器内或在一个流动混合器或在一个至少分为二个室的搅拌柱内进行。

12、按权利要求1至9的任一方法，其特征在于，粉末状的多糖不用加入悬浮剂或溶剂，反应是在气-固反应器中进行。

13、按权利要求12的方法，其特征在于，反应是在一个振动层反应器内，尤其是在旋转管式炉内进行或在流化层反应器内进行，尤其是在流化床内进行，或在一个流动混合器内进行，尤其是在连续混合器或在线混合器内进行。

14、按权利要求1至13的任一方法，其特征在于，多糖是来自天然源的多葡聚糖，尤其是淀粉和/或纤维素，其中淀粉选用土豆淀粉、小麦淀粉、玉米淀粉、木薯淀粉和它们的混合物。

15、按权利要求1至14的任一方法，其特征在于，对一个连续运行的处理方法，粗制产物有时从悬浮剂分离后用水洗涤而且有时在用于分离洗涤水所配备的设备中，主要是过滤器和/或离心机，用水对产品进行再洗涤。

16、按权利要求1至15的任一方法，其特征在于，紧接着氧化反应至少一部分氧化产物的羧基经过使用一种含有碱性的碱金属化合物，尤其是碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属碳酸氢盐，和/或氢氧化铵和/或有机碱的水溶液处理，优选的以连续的方法进行部分中和。

17、按权利要求1至16的任一方法所制备的聚羧酸或其盐在洗涤剂或清洁剂中作为助洗剂或共助洗剂的应用。

18、按权利要求17的应用，作为共助洗剂，其用量为整个制剂重量的0.5%至10%（重量），尤其是占2%至7%（重量），对于

含有水溶性、无机的主助洗剂的洗涤剂或清洁剂中，其中的洗涤剂或清洁剂尤其是以Zeolith-NaA作为主助洗剂时，它与按权利要求1至16的方法所制得的聚羧酸或其盐的量比例为2:1至5:1。

19、按权利要求1至16的任一方法所制得的聚羧酸或其盐，在餐具清洗剂尤其在机械清洗餐具的餐具清洗剂中作为助洗剂或作为助洗剂组成的一部分的应用。

20、按权利要求1至16之一的任一方法所制得的聚羧酸或其盐，在作为结壳抑制剂以保持管道、泵、离心机、槽等类似设备的应用。

21、按权利要求1至16的任一方法所制得的聚羧酸或其盐，在陶瓷物质中改善其成型性能的应用。

# 说 明 书

---

## 基于多糖类制备聚羧酸酯

本发明是关于用二氧化氮选择氧化多糖而制备聚羧酸酯的方法。

通过对多糖例如纤维素、淀粉和糊精的氧化处理制备聚羧酸酯，在文献里已有详尽的描述。可参考文献，如Thieme - Verlag, Stuttgart (1987), Houben-Weyl的《有机化学方法》E20卷，高分子物质，在Dr.K.Engelskirchen的“多糖衍生物”一章下，在2042页，以及2142页（纤维素的氧化产物）和2166页（氧化的淀粉）。关于制备方法在由英国John Wiley & Sons, Chichester (1983)的T.P.Nevell所著的“Cellulose Chemistry and Its Applications”里，特别是“纤维素的氧化”（第10章）以及其中所引用的文献（262页至265页）。

许多氧化剂可用于多糖氧化，尤其是单独地从葡萄糖制备多葡聚糖。以上所提的氧化剂有如(空气) - 氧气、过氧化氢、次氯酸钠或次溴酸钠、高碘酸或高碘酸盐、乙酸铅(IV)，二氧化氮和铈(IV)盐。氧化剂与脱水葡萄糖单位的反应是完全不同的，参看，如上述Houben-Wely 2124页的结构式一节。高碘酸盐或乙酸铅(IV)使脱水葡萄糖环的C-C-断开；由纤维素制得所谓的2,3 - 二醛基纤维素和类似的从淀粉制得的双醛淀粉。用二氧化氮作用于纤维素主要使伯醇基团氧化为羧基。通常情况下，这种氧化剂以与四氧化二氮平衡态存在，可以以气态或溶在惰性有机溶剂里的溶液形式加入，参看

上述Houben-Wely的书2125页和与此有关的上述原文献。由淀粉开始进行相应地有选择性地氧化脱水葡萄糖单位的伯醇基团，而产生羧基。美国专利说明书US 2 472 590公开了这种在室温和常压下，用气态或溶于水或溶于不同的有机溶剂的二氧化氮氧化淀粉的方法。该方法选择相对较低的反应温度。

在这种条件下，要从多糖的伯醇基团几乎完全转换成羧基基团需要很长的反应时间，有时需几天时间。此外，该已知的方法需要大量二氧化氮以氧化多糖。长的反应时间妨碍了连续过程的进行，并在实际中只能不连续地相对小量的配料进行生产。还有反应的放热性质的问题。

本发明能改进这种由多糖制备这种氧化产物，它不仅使生产能大量且经济地进行而且其使用性能可靠。这里产生的聚羧酸酯能用作洗涤剂和清洁剂的助洗剂成分或共助洗剂成分。对这种聚羧酸酯盐也是合适的，尤其是其能溶于水的盐。用加入氧化的多糖化合物来增强洗涤剂和/或清洁剂的去污能力，这在几十年前就已公知并一直在进行这方面的研究。（如荷兰的专利说明书NL 69 883 和NL 78 087）。美国专利说明书US 3 740 339和US 3 790 561 公布了通过用路易斯酸处理的6-羧基纤维素代替以磷酸盐基的助洗剂系列。在荷兰的专利申请NL 70/02 500提出了使用氧化的多糖衍生物作为提高去污能力特别是提高纺织物洗涤剂清洁能力的助洗剂系列。在这种情况下提及的衍生物不是在C<sub>6</sub>原子上选择氧化的衍生物，而是通过脱水葡萄糖单位在C<sub>2</sub>和C<sub>3</sub>之间的分裂而形成的氧化产物。最后在欧洲专利申请EP 425 369描述了用于纺织物清洗的含表面活性剂的物质混合物，其助洗剂系列包括常规的磷酸盐化合物、沸石和纤

纤维素、淀粉或葡萄糖糖浆的氧化产物。在该文中用以制备所述氧化的糖化合物的实施例并没有给出。此外，经氧化催化作用使最初形成的多糖氧化物稳定化，表明是有价值的。

按本发明的指导得出以下出人意料的结论，即，当使用二氧化氮/四氧化二氮，在80°C以上条件下，在1至30分，最好为5至30分，尤其是10至30分的反应时间进行连续氧化反应，可以大量的、工业规模的、用简便的方法低成本高效的从多糖制得聚羧酸酯。在这个温度下以连续方法足够快速地进行氧化反应。该高温令人惊异的是对多糖的所需要的氧化程度，羧基衍生物的性质，尤其是对它们的粘度值都没有造成不利的影响。术语“二氧化氮/四氧化二氮”指的是本反应条件下的由二氧化氮和它的二聚物四氧化二氮构成的平衡混合物。

本发明的主题是前述由多糖制备聚羧酸或聚羧酸盐的方法，它通过用二氧化氮/四氧化二氮氧化，使其至少一部分多糖的伯醇基团转化为羧基基团以及也许至少使部分形成的羧酸基团中和，其中氧化反应是在80°C以上的温度下按连续方法进行，且反应混合物在反应区域内保持1至30分钟，5至30分钟更好，最好为10至30分钟的停留时间。这种方法可在有氧或无氧作为共氧化剂的条件下进行。

这种氧化反应通常的温度在160°C以下，主要在100°C至140°C，优选在100°C至130°C，最好在110°C至120°C时进行。当在封闭系统内进行氧化时，在适当的反应温度下其绝对压力在1至40巴，特别是绝对压力在3至15巴，能获得特别好的结果。在无氧的条件下的氧化反应其二氧化氮/四氧化二氮的加入量为，按完全转为二氧化氮等量计算的对含一个伯醇基团多糖的单体单位来说，该量为0.1

至3摩尔当量的二氧化氮，尤其是0.3至2摩尔当量。当在有氧的条件下其二氧化氮/四氧化二氮的用量则按完全转为二氧化氮等量计算，对含一个伯醇基团的多糖单体单位来说，该量最多为2摩尔当量，最好为0.1至1摩尔当量。在反应系统中所述优选的反应压力，在无氧的条件下仅用二氧化氮在反应条件进行调节，而在使用氧作为共氧化剂的条件下则通过气态氧或其在该反应条件下与惰性气体的混合气的压力进行调节。在使用氧作为共氧化剂时其优选的压力至多为10巴，最好将压力调节在3至6巴之间。这个压力的加入可在反应时，多次或在需要时连续地进行。它特有的优点是，氧化反应的温度和压力可通过氧的配量来控制。调节氧的加入量，首先要使反应温度控制在上述100℃至160℃的范围内。在整个氧化反应过程，在充分搅拌反应物的适当方法中，通常不需额外加热而仅需加氧即可保持反应温度。

加入的所谓惰性气体是在所要求的条件下都不发生反应的气体如稀有气体如氦或氩和二氧化碳，尤其是氮，也可以是这类气体的任意混合气。在该混合气中的氧含量主要是在1%（体积）至30%（体积）之间，尤其是在3%（体积）10%（体积）。按照本发明方法的一个优选实施方案就是通过加压的空气，特别是合成气来供氧。

多糖的氧化可选用悬浮法进行，其中多糖是以在反应条件下基本呈惰性的液体中的悬浮体形式使用，或可用粉末状的多糖进行气-固反应来氧化。

在以悬浮体方法氧化时作为多糖的悬浮剂适用的有机液体，一方面它能很好地溶解二氧化氮/四氧化二氮以及氧气且另一方面在

该反应条件下本身是惰性的。适合的悬浮剂实例有碳氢物质，首先是卤化的碳氢物，尤其是四氯化碳。在这里，悬浮剂量的大的偏差对氧化结果没有明显的影响。通常悬浮剂与多糖的重量比例范围从3:1至8:1。悬浮剂流过反应区段后，有时将过高的压力减压后，可通过简单的过滤或离心的方法，将悬浮剂由氧化的多糖中分离出来。悬浮剂可直接或按加工后要求返回到混合段。氧化产物按要求用有机溶剂和/或水或它们的混合物进行洗涤和烘干。当获得的聚羧酸酯要进一步加工为含水的液体或糊状时，则用水洗涤后的烘干步骤就可省去。

对于气-液反应该反应可在普通的反应器中，也可在流动混合器（连续搅拌混合器或在线搅拌器）中进行。因此适用的是装有静态的搅拌器的管式反应器，或至少有二级阶式搅拌容器和至少再细分为二段的搅拌柱。在使用一个阶式搅拌容器时其任一单独的容器都可分开调整其温度和压力。作为反应装置也可是分成室的柱。这种相当于阶式的实施方式在一定的条件下是经济的。通过将柱分成段可类似于阶式可以在独立的段中进行分开的冷却或加热。不仅以上提及的悬浮液可用这种方法进行重复循环，而且也适用于二氧化氮/四氧化二氮的混合气。

这种悬浮液输送的管道是按这样的标准选择，即一方面要使悬浮液的流速至少3倍于颗粒的沉降速度，另一方面要使比压损失为最小或接近其最小的。注意了这些原则可在整个系统中无干扰地进行输送。

多糖的衍生作用也可以在没有悬浮剂或溶剂的条件下进行。这里作为气态的反应参与者的氧化剂（二氧化氮和可能有的氧气），

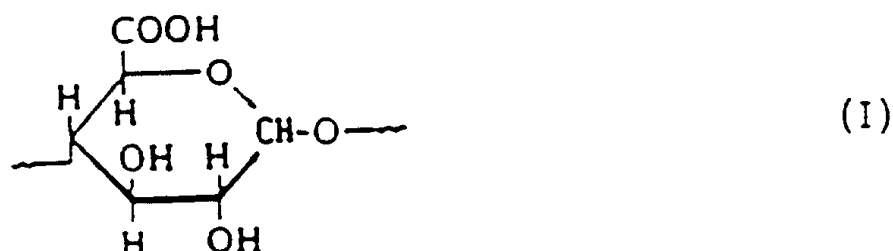
直接作用于固态的充分搅拌的基质上。本发明的另一个实施方案是用粉末状的多糖在没有悬浮剂或溶剂的条件下在气-固反应器中进行反应。该反应可以在一个振动层反应器内，尤其是旋转的管式炉内进行。同样该反应可以在一个流化层反应器中，尤其是流化床反应器中进行。另一种方法是反应在流动混合器中，尤其是连续搅拌混合器或在线搅拌器内进行。也可以使用振荡流槽。

尤其在使用淀粉作为多糖时，在该情况下在流化床反应器中淀粉易于聚集和形成沟状，可通过加入添加剂，即氧化镁、氟化钙、磷酸钙或硅胶，尤其是高分散的焦精硅酸，如Aerosil<sup>(R)</sup> (Fa Degussa AG的商品)，用以改善其流动性。已加入少量的这种添加剂，如0.1至5%（重量），尤其是0.25至1%（重量）的添加剂，就可使淀粉的聚集倾向大大降低。用此方法处理过的淀粉，其混合性能同液体状态相似。在该干燥氧化法的情况下，反应后其反应混合物可直接吸收进水中并经过水洗和过滤方法提纯和分离。在反应区最后留下的大量氧化氮可用简单的排气方法去掉。这样只要用简单的真空处理方法来处理反应混合物能得到具有低含量亚硝酸盐和硝酸盐的产品。其优点是，冷却后在反应区最后的气相物质可再循环，如果多糖的氧化是在无氧条件下进行的，则主要还原产物一氧化氮经氧化又变回为二氧化氮。因此该氧化氮，有时可能与氧气和惰性气体一起在一个封闭的系统内再循环使用。

在本发明的方法所使用的多糖的性质是不严格要求的。仅仅要求它含有伯醇基的碳水单元。适合的有天然的多葡聚糖，尤其是淀粉和/或纤维素，以及别的多糖如多半乳糖甘露聚糖如瓜拉那(Guaran)以及卡如宾(Carubin)。这些多糖可以以物理和化学的改性形

式使用，只要它们含有可氧化的伯醇基。出于经济的原因淀粉有不同有来源，主要有土豆淀粉，小麦淀粉，玉米淀粉和木薯淀粉。使用的多糖其含水量一般不超过20%（重量），主要在4至10%（重量）之间。

按本发明方法的氧化反应在使用以上所提到的多葡聚糖特别是经过要求的反应时间，按统计法平均由氧化式1的脱水葡萄糖单元的氧化产品最少占15% (Mol)，优选为至少25% (Mol)，尤其是在35% (Mol) 到40% (mol)，羧基含量



相应地至少占重量的4%，其另一个优点是没有明显量的其它的氧化副产物。该氧化产物表明主要是氧化的结构式(I)的脱水葡萄糖单位其含量几乎可达100% (Mol)，尤其是70%至95% (Mol)。

对经连续反应方法产生的聚羧酸酯的处理，如通过水洗而纯化粗制产品，可按常用的已述过的用于不连续方法的方式进行。

洗涤可以间断进行，将粗制聚羧酸酯 - 有时在所用悬浮剂通过过滤、离心或蒸馏处理而分离后 - 在搅拌容器中悬浮在水中。多糖衍生物可通过过滤或离心处理从所得的悬浮体中分离。

对于所述的方法，它必然是连续处理的方法，特别有利。这样，反应产品在离开反应器并分离悬浮剂后在水中输入连续进行过滤或离心处理，在这些过程中有时可用水再进行一次洗涤。

提纯的、含水聚羧酸酯或直接进行干燥，或通过用可与水混合

的溶剂进行处理而脱水后再干燥。该纯化的、潮湿的产品也可以象下面所描述的，转换成盐的形式和成溶液状态。

因而将氧化反应和所要求的上述处理步骤，至少一部分氧化产物的羧基通过用碱性试剂中和处理，即从酸转化为盐的形式。中和步骤主要也是连续进行的。作为中和剂，主要是一种含有碱性的碱金属化合物，特别是碱金属氢氧化物，碱金属碳酸盐，碱金属碳酸氢盐，和/或氢氧化铵，和/或有机碱的水溶液。优先选用碱金属氢氧化物，尤其是氢氧化钠，碳酸氢钠或碳酸钠。也可以紧接着氧化反应直接进行中和，如通过用铵气熏蒸粗制产品。盐的形成也可在还原条件下，如用硼氢化钠处理。中和剂的加入量主要是要使氧化产物的全部羧基转换成盐的形式。对此不仅可以向中和剂中加入氧化产物，而且也可以向氧化产物中添加中和剂。成盐可以通过通常这类制剂的碱性成分在以酸形式存在的聚羧酸酯的实际使用时或其后再加工时进行如在制备或使用洗涤或清洁剂中。

按本发明的方法制备的聚羧酸酯主要在清洗剂或清洁剂中用作助洗剂或共助洗剂。在这类清洗或清洁剂组合物中，聚羧酸酯作为共助洗剂的使用量基于清洗或清洁剂总重计算0.5%（重量）至10%（重量）之间，尤其是在2%（重量）至7%（重量）之间，该清洗或清洁剂含有无机水溶性的主助洗剂。在特别优选实施例方案中，它们用于含有 所述Zeolith - NaA的类型的清洁或洗涤剂组合物例如，在德国专利DE 24 12 837中已描述将它与纺织品的洗涤剂组合一起，作为主助洗剂它和按本发明制备的聚碳酸或其盐的用量比例为2:1至5:1。清洗剂和/或清洁剂的成分可在这已知的配方范围内进行任选。

此外按本发明制备的聚碳酸适用于餐具清洗剂。除了表面活性剂最新一代无磷酸盐的用于机械清洗餐具的清洗剂除含有以氧为基础的氧化剂，还有由碱金属碳酸盐和有机配位体组成的相当复杂结构的助洗剂组合物。到目前为止的所加入有机配位体组成的有：有机膦酸，羟基羧酸，氨基羧酸，特别还有聚合的聚羧酸，它们一般和低分子量的聚羟基聚羧酸如柠檬酸，或其水溶性盐进行混合而使用。通常情况下还有碱金属硅酸盐作为另外的助洗剂组分。这一类组合的制剂特别是在高硬度水时经常出现形成钙壳的缺点，不仅在所使用的餐具清洗机中，而且特别是在所清洁的器皿上。通过使用一种含有多葡聚糖的氧化产物的助洗剂组合物，能够达到阻止由于餐具清洗剂和水中硬成分所促成的钙壳形成。在一个更有益的本发明的实施方案提出用按上面的方法所制备的聚羧酸或其盐在餐具清洗剂中用作助洗剂或助洗剂的组成部分、特别优先的是可用于机器清洗的餐具清洗剂。

除此之外，本发明方法制备的聚羧酸酯非常适用于在有水流过的管道和装置内作为阻止钙淤积的积壳抑制剂，如用于冷水系统。

聚羧酸酯的另一个有益的应用是在陶瓷组合物中作为助剂用以改善其可塑的成形性能。

上述方法将通过下面所述的在悬浮法中对淀粉进行 $\text{NO}_2$ 氧化的实施例并根据附图更详细地进行解释。

## 实施例

### 实施例1

例1描述在图1所示的阶式搅拌容器内淀粉的氧化。该阶式搅拌容器由4个单容器构成，它们的设计布置是其后的一个容器的有效容

积是前一个的二倍。其全部有效容积总计约250 l。

每个容器均配有转速可调的独立的驱动搅拌系统和独立的可调的冷却或加热夹套。

每小时由容器1将含水重量约4%的120 kg 淀粉经带状计量秤3和从容器2经计量泵4的956 kg 四氯化碳一起连续输入混合器5中。所得的淀粉悬浮液再经另一个计量泵6以约为1076 kg/h的速率连续输出并经加热段8而送入由搅搅拌容器9至12所构成的阶式搅拌容器。

在悬浮液进入加热段之前，由容器7计量加入65.4 kg/h的液态四氧化二氮。

在加热段末端，反应混合物的温度达到约90℃。然后它经过9至12搅拌容器，在这里它的温度被加热到约95℃（搅拌容器9）、105℃（搅拌容器10）、115℃（搅拌容器11）和125℃（搅拌容器12）。

在阶式搅拌容器中的压力控制在大约15巴。

流出搅拌容器12后，反应混合物进入冷却段13，在这里被冷却到约65至70℃。紧接着用阀14排放。在此排出的亚氮气在空气输入下氧化并输回到四氧化二氮备用容器7中。

然后将反应混合物输入连续运行的离心机15。四氯化碳的主要部分被离心分离并用水提取后泵回到备用容器2。

粘在固体上的溶剂在真空中蒸发，冷凝并同样输回到备用容器2中。

粗制的羧基淀粉用水洗涤并接着使其干燥，直到其水分达到约6%（重量）。

得到酸值约为290的白色产品，其平均的羧基/脱水葡萄糖单位

含量约为0.9。

为了测定酸值将约0.5 g至0.75 g的羧基淀粉悬浮在50 ml去离子水中。在该悬浮液中加入10 ml 0.5N的酒精化的氢氧化钾溶液并在室温下搅30拌分钟；由此淀粉衍生物留在溶液中。过量的氢氧化钾用酚酞作为指示剂用0.5 N的盐酸水溶液进行反滴定。

### 实施例2

重复例1，其区别是淀粉悬浮液在进入加热段之前，计量配入的32.7 kg/h 的液态四氧化二氮且利用氮气调节阶式搅拌容器内的绝对压力到约6巴，并利用此后配入的氧气使压力近似的保持不变。

处理反应混合物产生的酸值约为320的羧基淀粉，相应地羧基/脱水葡萄糖单位的含量约为1。

### 实施例3

重复例2，其区别是阶式搅拌容器以被细分为12个室的搅拌柱代替。

搅拌柱长为2.5 m且直径为0.4 m，其有效体积约为295 l，考虑到级效率，相当于有6至7个同样大小的单个串联布置的柱。

向柱内注入压缩空气与其内的合成空气合并直到压力约为5巴。这个压力借助于此此后计量配入的氧气保持恒定。

反应混合物的温度在加热段末端约为95°C，在分为三段的柱内，段1的温度约为105°C，段2约为120°C，段3约为130°C。平均反应停留时间约为25分钟。

处理后的反应混合物用相似于例1所述的方法得到酸值为310的羧基淀粉，相应地羧基/脱水葡萄糖单位的含量约为1。

### 符号说明

- 1 淀粉贮存容器
- 2 四氯化碳贮存容器
- 3 带式计量称
- 4 计量泵
- 5 混合物容器
- 6 泵
- 7 四氧化二氮贮存容器
- 8 加热段
- 9 - 12 搅拌容器
- 13 冷却段
- 14 减压阀
- 15 离心机

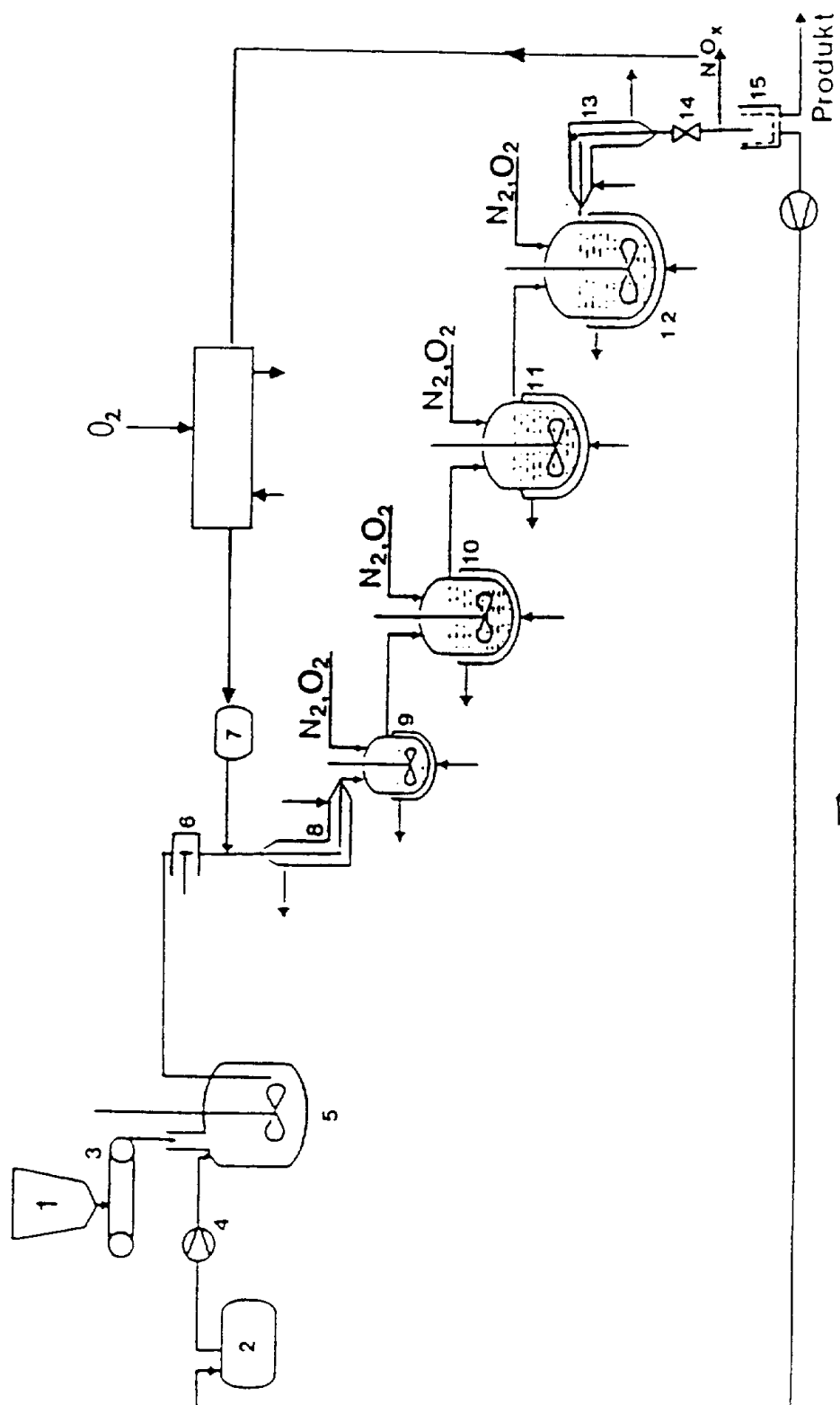


图 1