

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11)

1004153

(12) C OCTROOI²⁰

(21)

Aanvraag om octrooi: 1004153

(51)

Int.Cl.⁶
C08B37/18

(22)

Ingediend: 30.09.96

(41)

Ingeschreven:
31.03.98

(47)

Dagtekening:
31.03.98

(45)

Uitgegeven:
02.06.98 I.E. 98/06

(73)

Octrooihouder(s):
Coöperatie Cosun U.A. te Roosendaal.

(72)

Uitvinder(s):
Hendrika Cornelia Kuzee te Oost Souburg
Mariette Ellen Boukje Bolkenbaas te Oosterland
Ronald Jonker te Den Haag

(74)

Gemachtigde:
Ir. L.C. de Bruijn c.s. te 2517 KZ Den Haag.

(54)

Nieuwe fructaan-derivaten.

(57)

Van fructanen zoals inuline kunnen kationische derivaten worden bereid waarbij aan een zuurstofatoom van een of meer anhydrofructose-eenheden via een al of niet vertakte, eventueel door een of twee zuurstofatomen of imino- of alkyliminogroepen onderbroken en eventueel met een of twee hydroxylgroepen of aminogroepen of een oxo-, carboxyl- of carbamoylgroep gesubstitueerde C₂-C₆-alkyleengroep een stikstofatoom is gebonden met substituenten R¹, R² en R³ met de volgende betekenissen:

R¹ en R² stellen elk waterstof, methyl, carboxymethyl, fosfonomethyl, ethyl, hydroxymethyl, propyl, isopropyl, allyl, hydroxypropyl of dihydroxypropyl voor of vormen tezamen met het stikstofatoom een pyrrolidino-, piperidino-, piperazino-, N'-alkylpiperazino-, N'-(hydroxyalkyl)piperazino-, N'-(aminoalkyl)piperazino-, morfolino- of hexamethyleenamino-groep;

R³ stelt waterstof, C₁-C₁₈-alkyl, C₃-C₁₈-alkenyl, -alkynyl of -cycloalkyl, C₄-C₁₈-cycloalkyl-alkyl of C₇-C₁₈-aralkyl voor of is via een alkyleengroep met een zuurstofatoom van een volgende anhydrofructose-eenheid verbonden.

Van deze derivaten worden bereidingswijzen en toepassingen beschreven.

NL C 1004153

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

NIEUWE FRUCTAAN-DERIVATEN

De uitvinding heeft betrekking op nieuwe fructaanderivaten, in het bijzonder op nieuwe kationische derivaten van inuline.

5 Kationische polysachariden hebben interessante eigenschappen, die de polysachariden bij voorbeeld geschikt maken als additief voor de papierfabricage. Dergelijke kationische polysachariden bevatten aan zuurstof gebonden zijketens met een aminogroep of een quaternaire ammoniumgroep. De bereiding en toepassing van kationisch zetmeel zijn beschreven, bij voorbeeld door M.E. Carr en M.O. Bagby (*Starch/Stärke* 33 (1981) 310-312) en in het Amerikaanse octrooischrift 4088600. De substitutiegraden (DS: gemiddeld aantal kationische groepen per anhydroglucose-eenheid) van zetmeel 10 zijn in het algemeen laag (kleiner dan 0,06).

Door McAfee c.s. (*J. Nucl. Med.* 27 (1986) 513-520) is de bereiding van DTPA-conjugaten (DTPA = diëthyleentriamine-penta-azijnzuur) van inuline als complexanten voor metalen (In^{111}) voor medische diagnose beschreven; de conjugaten 15 werden bereid via aminoethylinuline dat, ondanks toepassing van meer dan 5 equivalenten broomethyl-ammoniumbromide in DMSO (dimethylsulfoxide) met natrium-methoxide, een DS van slechts 0,095 had.

Er is behoefte aan kationische polysachariden met verbeterde eigenschappen ten opzichte van kationisch zetmeel, cellulose en guaraan, zoals een verhoogde belading met 20 kationische groepen.

Gevonden is nu dat van fructanen, waaronder inuline, kationische derivaten kunnen worden bereid, welke derivaten een betere oplosbaarheid, een hogere substitutiegraad, een lagere viscositeit en/of een betere biologische afbreekbaarheid hebben dan de bekende kationische polysachariden.

25 De derivaten volgens de uitvinding worden gedefinieerd door de hoofdconclusie. Nadere voorkeuren zijn weergegeven in de onderconclusies. De derivaten hebben bij voorkeur een substitutiegraad (d.w.z. een gehalte aan kationische groepen per monosacharide-eenheid) (DS) van 0,1-2,5, in het bijzonder van 0,3-2,0.

30 Onder kationische verbindingen worden hier verstaan stikstofverbindingen die intrinsiek kationisch zijn (quaternaire ammoniumverbindingen) dan wel die alleen in zuur milieu kationisch zijn (primaire, secundaire of tertiaire amineverbindingen). De met

de ammoniumverbindingen overeenkomende neutrale aminen vallen derhalve steeds onder hetzelfde begrip.

Onder fructanen worden hier alle oligo- en polysachariden verstaan die een meerderheid aan anhydrofructose-eenheden hebben. De fructanen kunnen een poly-
5 disperse ketenlengteverdeling hebben en kunnen al dan niet vertakt zijn. De fructanen omvatten zowel direct uit plantaardige of andere bron verkregen producten, als wel de producten waarbij door fractionering, enzymatische synthese of hydrolyse de gemiddelde ketenlengte is gewijzigd (verhoogd of verlaagd). De fructanen hebben een gemiddelde ketenlengte (= polymerisatiegraad, DP) van ten minste 3, oplopend tot circa 60. Bij
10 voorkeur bedraagt de gemiddelde ketenlengte ten minste 8, in het bijzonder ten minste 15 of zelfs ten minste 25 monosacharide-eenheden. Bij voorkeur bevat het fructaan voornamelijk β -2,1-bindingen zoals in inuline. Inuline kan worden verkregen uit bij voorbeeld cichorei, dahlia en aardpeer.

Fractionering van fructanen zoals inuline kan worden bewerkstelligd door bij
15 voorbeeld koelkristallisatie (zie WO 96/01849), kolomchromatografische scheiding (zie WO 94/12541), membraanfiltratie (zie EP-A-440074 en EP-A-627490) of selectieve precipitatie met een alcohol. Ook andere fructanen, zoals kortketenige fructanen die bij voorbeeld zijn verkregen bij kristallisatie, fructanen waaruit mono- en disachariden zijn verwijderd en fructanen waarvan de ketenlengte enzymatisch is verlengd, kunnen in
20 kationische derivaten worden omgezet. Voorafgaande hydrolyse tot kortere fructanen kan bij voorbeeld enzymatisch (endoinulinase), chemisch (water plus zuur) of heterogeen-katalytisch (zure kolom) geschieden.

Ook gereduceerde fructanen komen in aanmerking. Gereduceerde fructanen zijn fructanen waarvan reducerende eindstandige groepen (gewoonlijk fructose-groepen) zijn
25 gereduceerd, bij voorbeeld met natriumboorhydride of met waterstof in aanwezigheid van een overgangsmetaalkatalysator.

Verder kunnen gehydroxyalkyleerde, gecarboxymethyleerde en geoxideerde fructanen als basis voor kationische derivaten dienen. Gehydroxyalkyleerde en gecarboxymethyleerde fructanen kunnen worden verkregen door reactie van het fructaan
30 met respectievelijk ethyleenoxide of een ander alkyleenoxide (zie EP-A-638589) en chloorazijnzuur, bij voorkeur in waterig medium met een base. Geoxideerde fructanen zijn fructanen die door behandeling met bij voorbeeld hypochloriet of perijodaat en/of

chloriet zijn omgezet in derivaten die carboxyl- en/of aldehydgroepen bevatten. De invoering van kationische groepen in carboxylgroepen houdende fructaanderivaten leidt tot amfotere verbindingen die interessante eigenschappen hebben. Een gemodificeerd inuline dat bijzonder geschikt in een kationisch derivaat kan worden omgezet, is een
 5 gereduceerd dialdehydinuline. Wanneer dialdehydinuline wordt gereduceerd, bij voorbeeld met waterstof in aanwezigheid van een overgangsmetaal of met natriumboorhydride, ontstaat een polyol (poly- α -hydroxymethyl- α -[2-hydroxy-1-(hydroxymethyl)ethoxy]ethyleenoxide) die veel primaire hydroxylgroepen bevat. Deze polyolen kunnen worden omgezet in kationische derivaten.

10 Voorbeelden van al of niet vertakte C_2 - C_6 -alkyleengroepen die eventueel door een of twee zuurstofatomen of al of niet gealkyleerde en/of geprotoneerde iminogroepen zijn onderbroken en die eventueel met een of twee hydroxylgroepen of aminogroepen of een carboxyl- of carbamoylgroep zijn gesubstitueerd, zijn ethyleen, 1,2-propyleen, 1,3-propyleen, 2-hydroxy-1,3-propyleen, tetramethyleen, hexamethyleen,
 15 2,2-dimethyl-1,3-propyleen, 2-butenyleen, 2-butynyleen, 2,4-hexadienyleen, cyclohexyleen, N-methyliminodiethyleen, diiminotriethyleen, oxydiethyleen, oxydipropyleen, ethyleeniminocarbonylmethyleen, carbamoylethyleen en carboxyethyleen. Derivaten met een 3-aminopropylgroep behoren ook tot de uitvinding maar zijn beschreven in de niet-voorgepubliceerde internationale octrooiaanvraag PCT/NL96/00187.

20 De uitvinding heeft eveneens betrekking op een werkwijze ter bereiding van de bovengenoemde kationische derivaten. De omzetting kan op verschillende, op zichzelf bekende wijzen worden uitgevoerd. Derivaten met de groepen met formule $-A-N^+R^1R^2R^3$ waarin A ethyleen of 1,2-propyleen voorstelt, kunnen bij voorbeeld worden verkregen door reactie van het - eventueel gemodificeerde - fructaan met een
 25 op de juiste wijze op stikstof gesubstitueerd ethyleenimine (aziridine) resp. 1,2-propyleenimine of aminoethylhalogenide resp. 2-aminopropylhalogenide met base in een organisch oplosmiddel of liever in water. Wanneer A 2-hydroxy-1,3-propyleen voorstelt, kan de omzetting plaatsvinden met een glycidylamine of een 3-halogen-2-hydroxypropylamine of een overeenkomstig ammoniumzout. Wanneer A als substituent
 30 een carbamoyl- of carboxylgroep bevat, kan worden omgezet met een 2-dialkylamino-3-halogenpropionamide resp. -zuur. Wanneer A 2-butenyleen voorstelt kan een eventueel gesubstitueerd 4-chloor-2-butenylamine worden toegepast. Andere geschikte

reagentia zijn 2-chloorpropyldimethylamine, N-(2-chloorethyl)morfoline, 3-broompropyltrimethylammoniumbromide, chloorethyl-diethylamine, 4-chloor-1-methylpiperidine, e.d..

Derivaten waarin A een met zuurstofatomen of iminegroepen onderbroken alkyleengroep voorstelt kunnen op analoge wijze worden verkregen bij voorbeeld met een reagens met formule $X-CH_2-CH_2-[Y-CH_2-CH_2]_n-N^+R^1R^2R^3$ ($X = Cl, Br$ e.d., $Y = O, NH, NCH_3$, $n = 1$ of 2). Bij $Y = O$ en $n = 1$ kan het derivaat ook worden verkregen door reactie van het fructaan met een alkyleenoxide tot een hydroxyalkylfructaan met hoge substitutiegraad, gevolgd door reactie met een β -halogeenamine met de formule $X-CH_2-CH_2-N^+R^1R^2R^3$. Derivaten waarin A de formule $-C(=NR^4)-NR^1R^2$ (iminocarbamoyl) heeft, kunnen worden verkregen door reactie van het fructaan met cyaanamide of een N-gesubstitueerd cyaanamide. Een van de stikstofatomen van iminocarbamoylgroep kan zijn geprotoneerd of bij voorbeeld met methyl zijn gequaterniseerd.

Derivaten met de bovengenoemde formules waarin $R^3 -A-Fruc$ voorstelt zijn verknoopte derivaten die kunnen worden verkregen door reactie van het fructaan met een amine met twee of drie koppelingsfuncties zoals N,N-bis- of N,N,N-tris(2-chloorethyl)amine, N,N-bis- of N,N,N-tris(3-chloor-2-hydroxypropyl)amine en N,N'-bis(2-chloorethyl)piperazine. Eventueel na de koppelingsreactie overblijvende 2-chloorethyl- resp. 3-chloor-2-hydroxypropylgroepen kunnen eenvoudig worden gehydrolyseerd tot 2-hydroxyethyl- resp. 2,3-dihydroxypropylgroepen.

Een overzicht van synthesesmethoden van kationische derivaten van zetmeel is te vinden in Hoofdstuk 8, "Preparation of Cationic starches" van D.B. Solarek in "Modified Starches: Properties and Uses", Ed. O.B. Wurzburg, CRC Press, 1986, blz. 114-121, welke methoden in het algemeen voor de bereiding van de onderhavige derivaten bruikbaar zijn.

In het algemeen heeft het de voorkeur de bereiding van de fructaanderivaten volgens de uitvinding uit te voeren in een waterig milieu, eventueel in aanwezigheid van een base. Afhankelijk van de gewenste substitutiegraad kan daarbij bijvoorbeeld 0,1-10 equivalenten van het desbetreffende amine-reagens worden toegepast, in het bijzonder 0,2-5 equivalenten, welke equivalenten zijn betrokken op het aantal monosacharide-eenheden (anhydrofructose-eenheden) van het fructaan. De reactie kan bij kamertemperatuur worden uitgevoerd, maar bij voorkeur bij een hogere temperatuur, van 40-

150°C. De reactietijden liggen, afhankelijk van de temperatuur, gewoonlijk tussen enkele minuten en enkele uren. Na afloop van de reactie wordt het reactiemengsel geneutraliseerd en, mede afhankelijk van de beoogde toepassing, opgewerkt. Indien het derivaat voor de beoogde toepassing vrij moet zijn van zouten en resten reagens of hydrolyse-
5 producten daarvan (zoals hydroxyalkylaminen), kunnen bekende zuiveringstechnieken worden toegepast, zoals elektrodialyse, nanofiltratie en precipitatie met een alcohol, zoals ethanol.

Een bijzonder voordelige werkwijze voor de bereiding van de onderhavige derivaten betreft een reactie uitgevoerd onder omstandigheden van verhoogde
10 temperatuur, intensief kneden en een geringe hoeveelheid oplosmiddel, zoals die heersen in een extrusiereactor. Een voorbeeld van dergelijke omstandigheden voor de bereiding van zetmeelderivaten is beschreven door Meuser c.s., *Starch/Stärke* 42 (1990), 330–360. Voor de bereiding van de onderhavige derivaten kunnen daarbij bijvoorbeeld het fructaan in vaste vorm en daarnaast base (natronloog) en aminereagens (bijvoorbeeld 3-
15 chloor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride) in geconcentreerde oplossing in de extruder worden gedoseerd. Het droge-stofgehalte is daarbij bij voorkeur hoger dan 25%, in het bijzonder hoger dan 50% tot dicht bij 100%. De temperatuur kan bij voorbeeld tussen 60 en 150°C worden gekozen. Onder deze omstandigheden wordt een belangrijke verkorting van de reactieduur bereikt en wordt tevens een hoge efficiëntie
20 gehaald.

Indien gewenst, kunnen de kationische derivaten vervolgens verder worden gemodificeerd. Zoals al vermeld kunnen de neutrale aminen worden omgezet in de zuuradditie-zouten, zoals hydrochloriden, hydrobromiden, sulfaten, fosfaten, acetaten e.d. Derivaten met een primaire, secundaire of tertiaire aminegroep kunnen in verder ge-N-
25 alkyleerde, en eventueel quaternaire derivaten worden omgezet met gangbare alkyleringsmiddelen zoals dimethylsulfaat, ethylbromide, chloorethanol, allylchloride, benzylchloride e.d.

Ook andere modificaties van de derivaten volgens de uitvinding zijn mogelijk, zoals oxidatie met bij voorbeeld hypochloriet, perjoodzuur of waterstofperoxide, waarbij
30 carboxylgroepen worden gevormd. Ook kunnen de derivaten worden ge-carboxymethyleerd met bij voorbeeld chloorazijnzuur of ge-sulfoalkyleerd met bij voorbeeld propyleensulton. Dergelijke modificaties worden bij voorkeur zodanig uitgevoerd dat de

substitutiegraad met de aldus ingevoerde groepen zoals carboxylgroepen lager is dan de substitutiegraad met amine resp. ammoniumgroepen.

De kationische derivaten volgens de uitvinding kunnen voor diverse doeleinden worden toegepast. Kationische fructaanderivaten met een hoge substitutiegraad kunnen worden toegepast als desinfectiemiddel. De kationische derivaten, zijn verder bruikbaar als hairconditioner, doordat zij de overmaat negatieve lading op de haarlamellen neutraliseren. Verder zijn de derivaten uitstekend geschikt als additief bij de papierfabricage. Zij kunnen daarbij onder meer dienen als "Anionic trash catchers" (ATC), d.w.z. middelen die de schadelijke elementen bij de papierfabricage wegvangen. De kationische fructaanderivaten hebben daarbij een voordeel ten opzichte van kationisch zetmeel door hun lage viscositeit.

Een andere toepassing van de kationische fructaanderivaten volgens de uitvinding is als kleischalieremmer ("shale inhibitor") bij de oliewinning. De derivaten worden daartoe in de boorspoeling opgenomen en schermen de negatieve lading in de kleilagen waarlangs de boorvloeistof wordt geleid af. Het kationische derivaat heeft voor deze toepassing bij voorkeur een hoge substitutiegraad ($\geq 1,0$). Eventueel kan het kationische derivaat in combinatie met een kaliumzout worden gebruikt.

Ander toepassingsgebieden van de kationische fructaanderivaten volgens de uitvinding zijn als vlokmiddel en corrosieremmer bij de behandeling van afvalwater en proceswater, als demulgator in de metaalverwerkende en petrochemische industrie, als textieladditief (wasverzachter, antikrimp middel, kleurvastheid bevorderend middel), als hechtmiddel, en als hulpstof voor de bouw- en keramiekindustrie.

Voorbeeld 1

Aan 20 ml koud water wordt een mengsel van 20 g cichorei-inuline (Frutafit®) met een gemiddelde DP van 10 (123,5 mmol) plus 3,1 g NaOH (77,2 mmol) bij 80°C toegevoegd. Na afkoelen van het mengsel tot 60°C wordt in 20 min. 17,8 g van een 65%-ige oplossing van 3-chloor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride (CHPTA) (61,7 mmol) toegevoegd. Na 24 uur bij 60°C wordt de pH met HCl verlaagd tot 7,0. De heldere oplossing wordt tot kamertemperatuur afgekoeld en met 250 ml water aangevuld. De oplossing wordt 45 min. geelektrodialyseerd (P1-Aqualyzer van EIVS-Corning, 20 celparen van ieder 69 cm², membraanset AMC/CSV, 30 V, 1% NaCl).

De gezuiverde oplossing van kationisch inuline wordt gedroogd met een rotavapor (70°C) en 24 uur nagedroogd in een stoof van 70°C. Opbrengst: 26,3 g kationisch inuline (96%) met een stikstofgehalte van 2,52% (DS 0,40); de reactie-efficiëntie bedraagt 80%.

5 Voorbeeld 2

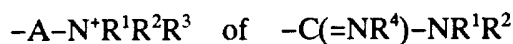
Aan 600 ml koud water wordt een mengsel van 600 g via koelkristallisatie gefractioneerde cichorei-inuline (Frutafit®) met een gem. DP van 25 (3,70 mol) en 416 g NaOH (10,41 mol) toegevoegd. Bij 60°C wordt in 45 min. 2412 g van een 25%-ige oplossing van CHPTA (8,33 mol) toegevoegd. Na 24 uur reactie bij 60°C wordt pH met HCl op de 7,0 gebracht. De heldere oplossing wordt afgekoeld en met 6 l water aangevuld en 24 uur geëlektrodialyseerd met de in voorbeeld 1 genoemde apparatuur. De gezuiverde kationische inuline wordt gedroogd (rotavapor 70°C). Opbrengst: 1385 g kationisch inuline (95%) met een stikstofgehalte van 5,44% (DS 1,53); de reactie-efficiëntie bedraagt 68%. Het produkt is lichtbruin gekleurd.

15 Voorbeeld 3

Aan 400 ml koud water wordt een mengsel van 400 g met natriumboorhydride gereduceerd cichorei-inuline (Frutafit®) met een gem. DP van 10 (2,47 mol) plus 61,7 g NaOH (1,54 mol) toegevoegd. Bij 60°C wordt vervolgens 357,3 g van een 65%-ige oplossing van CHPTA (1,23 mol) toegevoegd. Na 24 uur reactie bij 60°C wordt de pH met HCl op 7,0 gebracht. De heldere oplossing wordt afgekoeld en met 2,5 l water aangevuld en gedurende 24 uur aan nanofiltratie onderworpen (Labnanofiltratie-unit type PSS 2TZ van Amafilter; 90 mm vlakmembraan, 44 cm², polyamide ATF 50 van Membracon Filtration, druk 325 bar, pompsnelheid 300 l/uur). De aldus gezuiverde oplossing wordt gedroogd. Opbrengst: 509,6 g kleurloos kationisch inuline (93%) met een stikstofgehalte van 2,47% (DS 0,39). Ten opzichte van het vóór nanofiltratie verkregen ruwe reactieproduct blijkt het gemiddelde molecuulgewicht te zijn verhoogd door verwijdering van laag-moleculaire derivaten, zoals is weergegeven in de bijgaande figuur.

CONCLUSIES

1. Fructaanderivaat met het kenmerk dat het per monosacharide-eenheid gemiddeld ten minste 0,1 kationische groep met de formule:



5 bevat, welke groep via een zuurstofatoom van de monosacharide-eenheid is gebonden, in welke formule:

A een al of niet vertakte, eventueel door een of twee zuurstofatomen of imino- of alkylimino-groepen onderbroken en eventueel met een of twee hydroxylgroepen of aminegroepen of een carboxyl- of carbamoylgroep gesubstitueerde C₂-C₆-alkyleengroep
10 voorstelt;

R¹ en R² elk waterstof, methyl, carboxymethyl, fosfonomethyl, ethyl, hydroxyethyl, propyl, isopropyl, allyl, hydroxypropyl of dihydroxypropyl voorstellen of tezamen met het stikstofatoom een pyrrolidino-, piperidino-, piperazino-, N'-alkylpiperazino-, N'-(hydroxyalkyl)piperazino-, N'-(aminoalkyl)piperazino-, morfolino- of hexa-
15 methyleenamino-groep vormen;

R³ waterstof, C₁-C₁₈-alkyl, C₃-C₁₈-alkenyl, -alkynyl of -cycloalkyl, C₄-C₁₈-cycloalkyl-alkyl, C₇-C₁₈-aralkyl of een groep met de formule -A-Fruc voorstelt, waarbij A de bovengenoemde betekenis heeft en Fruc een via zuurstof gebonden rest van een fructaan voorstelt;

20 R⁴ waterstof, methyl, ethyl, hydroxyethyl, hydroxypropyl of dihydroxypropyl voorstelt; waarbij de amine-stikstofatomen ongeladen dan wel geprotoneerd of met methyl, ethyl, hydroxyethyl, hydroxypropyl of dihydroxypropyl gequaterniseerd kunnen zijn; met dien verstande dat indien A een 1,3-propyleengroep voorstelt, R¹ en/of R² een andere groep dan waterstof of carboxymethyl voorstellen.

25 2. Fructaanderivaat volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het per monosacharide-eenheid gemiddeld 0,3-2,0 kationische groep bevat.

3. Fructaanderivaat volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk dat het een gemiddelde ketenlengte van ten minste 8 anhydrofructose-eenheden heeft.

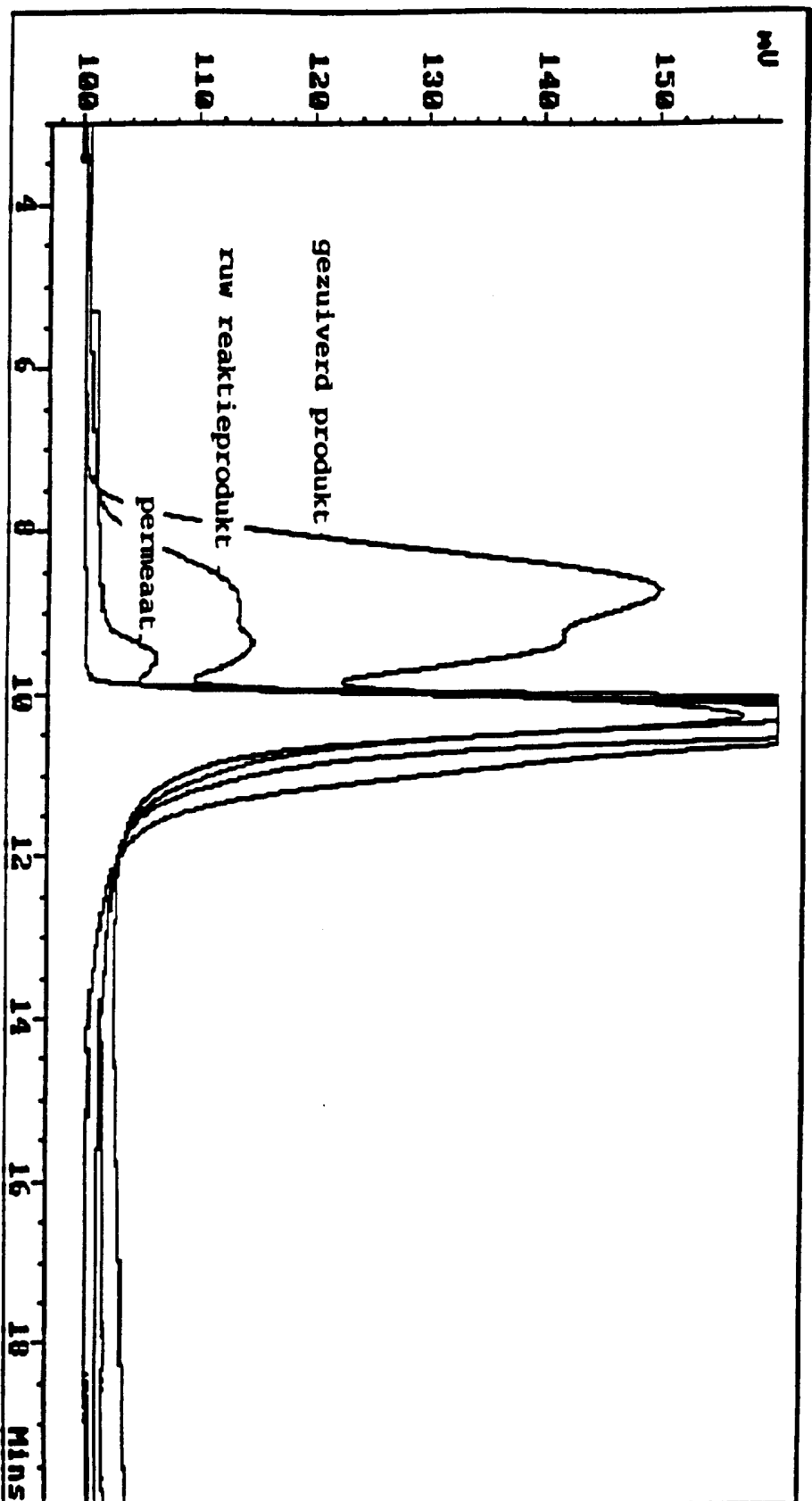
4. Fructaanderivaat volgens een der voorgaande conclusies, waarbij R¹ en R² ieder
30 methyl of ethyl voorstellen.

5. Fructaanderivaat volgens een der voorgaande conclusies, waarbij A ethyleen of 2-hydroxypropyleen voorstelt.
6. Fructaanderivaat volgens een der voorgaande conclusies, waarbij R^1 , R^2 en R^3 ieder methyl of ethyl voorstellen en A een 2-hydroxy-1,3-propyleen-groep voorstelt.
- 5 7. Fructaanderivaat volgens een der voorgaande conclusies, waarbij het fructaan inuline is.
8. Werkwijze ter bereiding van een kationisch fructaanderivaat volgens een der conclusies 1-7, waarbij men het fructaan of een derivaat daarvan laat reageren met een verbinding met de formule $X-A-N^+R^1R^2R^3$ (X = chloor of broom) of $X-A-NR^2R^3$ of
10 een na verwijdering van HX daarmee overeenkomend epoxide, resp. met $NC-NR^1R^2R^3$.
9. Werkwijze volgens conclusie 8, waarbij men de reactie uitvoert bij een temperatuur van 40-150°C in een waterige alkalische oplossing.
10. Werkwijze volgens conclusie 9, waarbij men de reactie uitvoert in een extrusieinrichting.
- 15 11. Werkwijze volgens een der conclusies 8-10, waarbij men het fructaan laat reageren met 3-chloor-2-hydroxypropyltrimethylammoniumchloride of het daarmee overeenkomende epoxide.
12. Toepassing van een kationisch fructaanderivaat volgens een der conclusies 1-7 als hulpmiddel bij de papierfabricage, bij de waterbehandeling, in de cosmetica, of als
20 desinfectiemiddel, hairconditioner, vlokmiddel, schalieremmer, corrosieremmer, demulgator, kleefstof of textielhulpstof.

Nanofiltratie kationisch inuline: bepaling Mw-verdeling ruwe reactieoplossing, produkt en permeaat.

Kolom: Polysep P2000
Eluens: 0,15 M NaCl

Monster: kationisch inuline DS 0,39



1004153

SAMENWERKINGSVERDRAG (PCT)
RAPPORT BETREFFENDE
NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	Kenmerk van de aanvrager of van de gemachtigde N.O. 40866 EH
Nederlandse aanvraag nr. 1004153	Indieningsdatum 30 september 1996
	Ingeroepen voorrangsdatum
Aanvrager (Naam) COOPERATIE COSUN U.A.	
Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type --	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr. SN 28212 NL
I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)	
Volgens de Internationale classificatie (IPC) Int. cl. ⁶ : C 08 B 37/18	
II. ONDERZOCHE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK	
Onderzochte minimum documentatie	
Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int. cl. ⁶	C 08 B
Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen	
III. ☐ GEEN ONDERZOEK MOGELIJK VOOR BEPAALDE CONCLUSIES (opmerkingen op aanvullingsblad)	
IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING (opmerkingen op aanvullingsblad)	

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek

NL 1004153

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 6 C08B37/18

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHETE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 6 C08B

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
Y	EP 0 556 688 A (WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESSELLSCHAFT) 25 Augustus 1993 zie samenvatting zie bladzijde 2, regel 29 - regel 39 zie bladzijde 3, regel 53 - regel 56 zie conclusie	1,3,4, 7-12
Y	--- JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, deel 54, 1994, USA, bladzijden 1855-1861, XP000512037 M.E. CARR: "Preparation of cationic starch containing quaternary ammonium substituents by reactive twin-screw extrusion processing" zie samenvatting -----	1,3,4, 7-12

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C. ☒ Leden van dezelfde octroofamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang

"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna

"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven

"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel

"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang

"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvraag, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt

"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten

"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt

"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octroofamilie

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid	Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
14 Mei 1997	
Naam en adres van de instantie European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	De bevoegde ambtenaar Mazet, J-F

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN
INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
NL 1004153

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
EP 556688 A	25-08-93	DE 4205281 A	26-08-93
		DE 59301063 D	18-01-96
		JP 6041301 A	15-02-94
		US 5324777 A	28-06-94
