



## SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

88923

C (15) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 20 07 1985

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 07H 15/04, C 08B 31/18

(21) Patentihakemus - Patentansökning	870411
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	30.01.87
(24) Alkuperäpäivä - Löpdag	30.01.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	31.07.87
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.04.93
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
30.01.86 FR 8601305 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Roquette Freres, 62136 Lestrem, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Fuertes, Patrick, 207, rue de Paris, 59000 Lille, France, (FR)  
2. Fleche, Guy, 49, rue Charlet "Le Start", 59660 Merville, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Forssén & Salomaa Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä di-, tri-, oligo- ja polysakkaridien hapettamiseksi  
polyhydroksikarboksyylihapoiksi, käytetyt katalyytit ja täten saadut tuotteet  
Förfarande för oxidering av di-, tri-, oligo- och polysackarider för  
polyhydroxikarboxylsyra, katalyt använd i förfarandet och sålunda erhållna produkter**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP B 142725 (C 07C 59/105), EP B 151498 (C 07H 7/027),  
Chemical Abstracts, vol. 102 (1985), 149721t: JP Kokai 84-205343,  
Chemical Abstracts, vol. 103 (1985), 88175q: JP Kokai 85-92240

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu menetelmään aldoosityyppisen päättävän pelkistävän ryhmän käsittävien di-, tri-, oligo- ja polysakkaridien selektiiviseksi hapettamiseksi polyhydroksikarboksyylihapoiksi, jossa menetelmässä hapettaminen toteutetaan alkalisisessä väliaineessa happea sisältävän kaasun avulla palladiumin, platinan, rodiumin ja osmiumin muodostamasta ryhmästä valittuun jalometalliin, joka on kiinnitetty inerttiin kantajaan, perustuvan katalyytin läsnäollessa, johon katalyyttiin on seostettu yhtä tai useampaa metallia tai edistintä jaksollisen järjestelmän ryhmistä IV, V tai VI.

Uppfinningen avser ett förfarande för selektiv oxidation av di-, tri-, oligo- och polysackarider som innefattar en reducerande funktionell ändgrupp av aldostyp till polyhydroxykarboxylsyror, vid vilket förfarande oxidationen utförs i ett alkaliskt medium med hjälp av en gas som innehåller syre, i närvaro av en katalysator som baserar sig på en ädelmetall som är vald från gruppen som består av palladium, platina, rodium och osmium och är fäst vid en inert bärare, varvid nämnda katalysator är dopad med en eller metaller eller promotorer av gruppen IV, V eller VI av det periodiska systemet.

Menetelmä di-, tri-, oligo- ja polysakkaridien hapettamiseksi polyhydroksikarboksyylihapoiksi, käytetyt katalyytit ja täten saadut tuotteet

5 Förfarande för oxidering av di-, tri-, oligo- och polysackarider för polyhydroxikarboxylsyra, katalyt använd i förfarandet och sålunda erhållna produkter

10 Oheinen keksintö kohdistuu olennaisesti menetelmään di-, tri-, oligo-, ja polysakkaridien hapettamiseksi polyhydroksikarboksyylihapoiksi.

Alalla tunnetaan polyhydroksikarboksyylihappojen valmistus hapettamalla vastaavia polysakkarideja käyttäen sähkökemiallisia tekniikoita yhdis-  
15 teen  $\text{CaBr}_2$  läsnäollessa; alalla on samoin ehdotettu polysakkaridien käsittämien vapaiden aldehydiryhmien hapettamista natriumhypobromiitilla tai -hypoklooritilla; lopuksi, alalla on ehdotettu mainittujen polysakkaridien katalyyttistä hapettamista.

20 Sen lisäksi, että edellä mainitut sähkökemialliset menetelmät ovat mutkikkaita, niihin liittyy useita haittoja, ajatellen erityisesti tällä tavalla saatujen tuotteiden puhdistamista sekä bromin poistamista hapettavan reaktion jälkeen. Tästä syystä nämä menetelmät eivät ole taloudellisesti kannattavia teollisuusmitassa.

25 Tekniikat, jotka perustuvat vapaiden aldehydiryhmien hapettamiseen Natriumhypobromiitin tai hypokloriitin avulla, eivät ole selektiivisiä, ja ne johtavat itse asiassa glukosididosten katkeamiseen sekä hapettuneiden tuotteiden, joiden molekyylipaino on pieni, muodostumiseen.

30 Ranskalaisessa patenttijulkaisussa n:o 70 18091 esitetään katalyyttinen hapettaminen käyttäen hiileen kiinnitettyyn palladiumiin tai platinaan perustuvaa katalyyttiä. Näiden menetelmien selektiivisyys on puutteellinen, ja ne eivät ainoastaan johda alhaiseen konversioon, vaan lisäksi  
35 niissä ei voida välttää ylihapettumisilmiöitä, erityisesti platinan tapauksessa.

Näin ollen oheisen keksinnön pääasiallisena tavoitteena on päästä eroon näistä haitoista sekä saada aikaan menetelmä polysakkaridien selektiiviseksi hapettamiseksi, käytännössä esiintyvät erilaiset vaatimukset täten paremmin tyydyttäen nykyään käytössä oleviin menetelmiin verrattuna.

5

Keksinnön puitteissa todettiin yllättäen ja odottamattomasti, että polysakkaridien päättävät aldehydiryhmät on mahdollista hapettaa selektiivisesti karboksyyliiryhmiksi alkalisessa väliaineessa ja taloudellisesti edullisissa olosuhteissa alkuperäisen polymeerirakenteen millään tavalla hajoamatta ja ilman glukosididosten katkeamiseen liittyviä sekundäärisiä reaktioita, kun käytetyt katalyytit perustuvat palladiumin, platinan, rodiumin ja osmiumin muodostamasta ryhmästä valittuihin jalometalleihin, jotka on kiinnitetty inerttiin kantajaan, ja joihin on seostettu yhtä tai useampaa jaksollisen järjestelmän ryhmiin VI, V tai VI kuuluvaa metallia, joka toimii "edistimenä" ("promoottorina").

10  
15

Näin ollen keksinnön mukainen menetelmä polyhydroksikarboksyylihappojen valmistamiseksi on olennaisesti tunnettu siitä, että menetelmässä mainittu hapettaminen toteutetaan alkalisessa väliaineessa happea sisältävän kaasun avulla, palladiumiin perustuvan, inerttiin kantajaan kiinnitetyn katalyytin läsnäollessa, johon katalyyttiin on seostettu edistimenä yhtä tai useampaa seuraavista alkuaineista jaksollisen järjestelmän ryhmistä IV, V tai VI: pii, germanium, arseeni, seleeni, tina, antimoni, telluuri, lyijy, vismutti.

20  
25

Tämän polyhydroksikarboksyylihappojen valmistamiseksi soveltuvan menetelmän lisäksi keksinnön toisena kohteena ovat edellä mainitut katalyytit mainitussa menetelmässä käytettyinä sekä tällä menetelmällä saadut polyhydroksikarboksyylihapot.

30

Polysakkarideja, joiden selektiivinen hapettaminen saadaan mahdolliseksi keksinnön mukaisella menetelmällä, ovat esimerkiksi:

35

- disakkaridit, joissa on aldoosin tyyppinen pelkistävä ryhmä, kuten laktoosi, maltoosi, isomaltoosi, sellobioosi ja mannobioosi, sekä

- trisakkaridit, oligosakkaridit ja tärkkelyksen, selluloosan ja hemiselluloosan hydrolysoituessa saatavat tuotteet, jotka sisältävät aldoosin tyyppisen päättävän pelkistävän ryhmän, sekä näiden polysakkaridien seokset.

5

Tärkkelyksen hydrolyysi toteutetaan yleensä hapon avulla ja/tai entsyymaattisesti, ja se johtaa glukoosisiirappien muodostumiseen. Esimerkkeinä hemiselluloosan hydrolyysistä saatavista tuotteista mainittakoon D-galakto-D-mannaanit, D-gluko-D-mannaanit, L-arabino-D-ksylaanit, D-ksylo-L-arabinaanit.

10

Polysakkaridien molekyylipaino ei aseta rajoituksia keksinnölle, luonnollisestikin edellyttäen, että hapetettavat tuotteet liukenevat veteen. Kuitenkin polysakkaridien, joiden molekyylipaino on suuri, viskositeetti vesiliuoksena on hyvin suuri, joten tällöin on toimittava alhaisissa pitoisuuksissa, mikä ei ole edullista kaupallisesti ajatellen.

15

Siinä tapauksessa, että keksinnön mukaista menetelmää käytetään tärkkelyksen hydrolyysistä saatujen tuotteiden hapettamiseen, hydrolyysistä tuloksena saatavan polysakkaridien seoksen tunnusomaisena piirteenä on sen pelkistävä kyky tai dekstroosiekvivalentti (D.E.) sekä hiilihydraattien jakauma tai spektri; keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa millä tahansa sellaisella tärkkelyksen hydrolysaatilla tai glukoosisiirapilla, jonka DE on alueella 90-5, mielellään alueella 85-15, ja edelleen mieluummin alueella 75-15.

20

25

DE-arvon alarajaan vaikuttavat toisaalta edellä mainitut viskositeetti- ja liukoisuusongelmat, sekä toisaalta kinetiikka, joka pienenee nopeasti, pienentyen polyeroitumisasteen DP kanssa.

30

Jalometalliin, erityisesti palladiumiin ja/tai platinaan, perustuvat katalyytit ovat sinänsä tunnettuja; "kantaja" on yleensä hienojakoista hiiltä, aluminaa, silikaa, bariumsulfaattia tai titaanioksidia; mieluiten käytetään toisaalta hiiltä ja toisaalta palladiumia Pd ja platinaa Pt.

35

Keksinnön puitteissa todettiin yllättävällä tavalla, että yhden tai useamman edellä mainitun edistimen läsnäolo näissä katalyyteissa tekee mahdolliseksi parantaa ratkaisevasti näiden hapettavien reaktioiden kinetiikkaa, saantoa ja selektiivisyyttä, jotka reaktiot toteutetaan alkalisessa väliaineessa polysakkaridien muuntamiseksi polyhydroksi-karboksyylihapoiksi.

Edellä mainittujen edistimien sisällyttäminen katalyyttiin voidaan toteuttaa ennen jalometallin yhdistämistä inerttiin kantajaan tai tämän yhdistämisen jälkeen tai samanaikaisesti tämän yhdistämistoimenpiteen aikana.

Edistintä voidaan myös lisätä liuokseen reaktion väliaineeseen, joka sisältää polysakkaridit vesiliuoksessa sekä jalometalliin perustuvan katalyytin. Tässä tapauksessa edistimen sisällyttäminen toteutetaan in situ reaktion väliaineessa.

Edistimiä käytetään mielellään suoloinaan, jolloin ne saadaan liukenemaan helpommin vettä sisältävään, yleensä happamaan väliaineeseen.

Seostetun katalyytin valmistamiseksi edistimen suoloista tehty liuos sekoitetaan jalometallista muodostuvan katalyytin vesisuspensioon, jolloin mainitun katalyytin kyllästäminen suolanaan olevalla edistimellä toteutetaan sekoittamalla saatua seosta ajan, jonka pituus on vähintään muutamasta sekunnista useisiin tunteihin, yleensä 15 minuutista 2 tuntiin.

Tällä tavalla kyllästetty suspensio, joka sisältää jalometalliin perustuvaa ja kantajaan kiinnitettyä katalyyttiä, tehdään sitten alkaliseksi lisäämällä siihen emästä, kuten NaOH, KOH, natriumkarbonaattia ja muita vastaavia, ennen edistimen pelkistämiseen tähtäävän vaiheen toteuttamista, joka vaihe voidaan suorittaa alueella 20-100°C olevassa lämpötilassa käyttäen kemiallista pelkistävää ainetta, kuten formaliinia, natriumformaattia, natriumboorihydridiä, hypofosforihappoa, hydratsiinia, glukoosia tai muita pelkistäviä sokereita.

Täten pelkistetty katalyytti suodatetaan, pestään, kuivataan tai käytetään sellaisenaan.

5 Huomautettakoon, että katalyytin pelkistäminen voidaan toteuttaa katalyyttisessä hapetusmenetelmässä toteutuvan reaktion väliaineessa, koska tämä menetelmä etenee aluksi pelkistävien polysakkaridien läsnäollessa, alkalisessa väliaineessa.

10 Menetelmässä käytetään mielellään katalyyttia, joka saadaan lisäämällä edistintä myöhemmin inertin kantajan pinnalle kiinnitettyyn jalometalliin; edistintä voidaan myös sisällyttää kaupallisesti saataviin katalyytteihin, jotka perustuvat inertin kantajan pinnalle kiinnitettyihin jalometalleihin.

15 Edistimien pitoisuus lopullisessa katalyytissä, metallin suhteen ilmoittaen, on yleensä 1-300 paino-% jalometallin määrästä.

20 Promoottorina käytetään mielellään vismuttia, lyijyä, antimonia, tinaa tai seleeniä, kaikkein mieluiten vismuttia ja lyijyä.

Näin ollen oheisen keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään mielellään katalyyttia, joka saadaan sisällyttämällä vismuttia ja/tai lyijyä hiilen pinnalle sidottuun palladiumiin ja/tai platinaan perustuvaan katalyyttiin.

25 Palladiumin ja/tai platinan pitoisuus, metallin suhteen ilmoittaen, on yleensä 1-10 % kantajan painosta.

30 Vismutin ja/tai lyijyn pitoisuus metallin suhteen ilmoittaen on 1-300 % palladiumin ja/tai platinan painosta, mielellään 5-100 %.

Tämän perusteella keksinnön mukainen menetelmä polyhydroksikarboksylihappojen ja niiden suolojen valmistamiseksi käsittää vaiheet, joissa:

35 - sekoittimella varustettuun reaktioastiaan laitetaan vähintään yhden polysakkaridin vesiliuosta, jossa polysakkaridin pitoisuus on mielel-

lään 5-60 %, jolloin alaraja määräytyy kannattavuuden perusteella, ja yläraja sen perusteella, miten happea liukenee erittäin viskoosiin väliaineeseen, sekä reaktion aikana muodostuvien aldonihappojen suolojen kiteytymisvaaran perusteella, mutta glukoosisiirapin hapettaminen toteutetaan kuitenkin käyttäen mielellään esimerkiksi pitoisuutta 20-40 paino-%;

- tähän liuokseen dispergoidaan keksinnön mukaisesti käytettävää katalyyttiä sellainen määrä, että palladiumin ja/tai platinan pitoisuudeksi, metallin suhteen ilmoittaen, saadaan 0,005-1 % polysakkaridien painosta, mielellään 0,01-0,4 %;

- reaktio käynnitetään johtamalla reaktioseokseen samanaikaisesti ilmaa tai happea sisältävää kaasua sekä alkalista ainetta, reaktion lämpötilan ollessa yleensä 20-90°C, mielellään 25-60°C, jolloin reaktion kesto on 30 minuutista 5 tuntiin;

- reaktion väliaineeseen lisätään alkalisia aineita muodostuneiden polyhydroksikarboksyylihappojen neutraloimiseksi, jotta katalyyttinen aktiivisuus saataisiin pysymään vakiona reaktion aikana, ja täsmällisemmin, jotta reaktion väliaineen pH saataisiin pidetyksi arvossa, joka riittää takaamaan muodostuneiden polyhydroksikarboksyylihappojen desorboitumisen, sekä estämään näiden happojen ylihapettumisen, kuitenkin siten, ettei tämän pH:n anneta saavuttaa arvoja, jotka todennäköisesti edistävät reaktioita, joissa aldehydi isomeroituu ketoosiksi, ja mainittu pH-arvo pidetään käytännössä alueella 7,5-11,0, mielellään alueella 8,0-10,0.

Alkalinen aine valitaan ryhmästä, joka muodostuu natriumhydroksidista, kaliumhydroksidista, kalsiumhydroksidista, litiumhydroksidista, magnesiumhydroksidista, riippuen tavoitellusta tuloksesta; täten, natriumhydroksidia lisätään käytettyä polysakkaridia vastaavan polyhydroksikarboksyylihapon natriumsuolan saamiseksi; reaktiossa voidaan myös käyttää sinkki- tai mangaanikarbonaattia, sekä mitä tahansa muuta sinkin tai mangaanin suolaa, josta saadaan in situ vastaavia hydroksideja

lisäämällä alkalista ainetta, kuten natriumhydroksidia tai kaliumhydroksidia.

5 Keksinnön mukaisesti käytettyjen katalyyttien, jotka saadaan edistintä sisällyttämällä, erityisesti palladiumia ja vismuttia tai palladiumia ja lyijyä sisältävien, hiilen pinnalle sidottujen katalyyttien katalyyttinen aktiivisuus on käytännöllisesti katsoen riippumatonta hapettettavien polysakkaridien polymeroitumisasteesta, joten reaktion nopeus pysyy käytännöllisesti katsoen vakiona hapetettaessa polysakkaridien seoksia, kuten esimerkiksi tärkkelyksen hydrolyysistä saatuja tuotteita; tässä tapauksessa ei voida havaita ylihapettumiseen tai polysakkaridien hajoamiseen johtavia reaktioita.

15 Keksinnön mukaisella menetelmällä käsiteltyjen polysakkaridien konversio on enemmän kuin 90 %, sen ollessa erityisesti 95-100 %.

Menetelmän huomattava suorituskyky on sitäkin poikkeuksellisempaa, koska se saadaan säilymään siinäkin tapauksessa, että keksinnön mukaisesti käytettyjä katalyyttejä kierrätetään useita kertoja.

20 Mieluiten käytettyjen katalyyttien, eli katalyyttien, joissa edistin on lisätty sen jälkeen, kun jalometalli on kiinnitetty kantajan pinnalle, valmistaminen on helppoa ja niiden stabiilisuus on hyvä, ja ne voidaan regeneroida sisällyttämällä niihin uudestaan edistintä, promoottorin 25 tarvittavan määrän ollessa joka tapauksessa aina pieni, koska edistintä sisällytetään yksinomaan jalometallin pinnalle.

Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistettuja hapettuneita polysakkarideja voidaan käyttää useilla aloilla, erityisesti natriumsuolanaan, kelaatteja tai komplekseja muodostavina aineina, joita käytetään lisä- 30 aineina pesuaineissa lasi- ja metallituotteiden, erityisesti rauta- ja alumiinituotteiden, puhdistamiseksi, tai hydraulisten sideaineiden alalla vettä vähentävänä fluidisoivana aineena, betonin kovettumista viivästyttävänä seoksina, ja muina vastaavina.

35

Niitä voidaan käyttää myös farmaseuttisilla aloilla, esimerkiksi kaliumlaktobionaattina.

5 Keksintö on ymmärrettävissä parhaiten seuraavien, keksintöä millään tavalla rajoittavien esimerkkien avulla, joissa esimerkeissä kuvataan muun muassa keksinnön edulliset suoritusmuodot.

Ensiksi esitetään muutama esimerkki keksinnön mukaisessa menetelmässä käytettävän katalyytin valmistamisesta.

10

#### Esimerkki 1

Tässä esimerkissä valmistetaan 5 % palladiumia ja 3,5 % vismuttia sisältävä, hiileen sidottu katalyytti sisällyttämällä hiileen sidotun palladiumin, joka on kaupallisesti saatavaa Pd/C-katalyyttiä, pinnalle vismuttia.

20 Kuuden gramman suuruinen määrä kaupallisesti saatavaa (Degussa 198 R/W sisältäen 5 % Pd) kuivaa Pd/C-katalyyttiä suspendoidaan 80 millilitraan tislattua vettä, joka on tehty happamaksi 1 millilitralla väkevää suolahappoa (37 % HCl). Tähän suspensioon lisätään liuos, joka sisältää 0,3 g vismutin subnitraattia liuotettuna 2 ml väkevää suolahappoa ja 5 ml tislattua vettä sisältävään seokseen.

25 Suspensiota sekoitetaan kaksi tuntia, minkä jälkeen siihen lisätään 4 g emäksistä natriumhydroksidia liuotettuna 30 millilitraan vettä. Seoksen lämpötila nostetaan 4 tunniksi alueelle 40-50°C, minkä jälkeen siihen lisätään 1,5 ml formaliinia (37-38 % vesiliuos). Seoksen lämpötila nostetaan yhdeksi tunniksi 85°C:een. Täten saatu katalyytti suodatetaan ja pestään.

30

#### Esimerkki 2

35 Tässä esimerkissä valmistetaan 5 % palladiumia ja 3,5 % vismuttia sisältävä, hiileen sidottu katalyytti sisällyttämällä vismutti ennen palladiumin sitomista kantajaan.

Kuuden gramman suuruinen määrä kuivaa aktiivista hiiltä suspendoidaan 80 millilitraan tislattua vettä. Tähän suspensioon lisätään liuos, joka sisältää 0,3 g vismutin subnitraattia liuotettuna 3 millilitrasta väkevää kloorivetyhappoa ja 5 millilitrasta tislattua vettä muodostettuun seokseen.

Suspensiota sekoitetaan 6 tuntia, jotta vismutti adsorboituisi täydellisesti aktiivihiiilen pinnalle. Tämän jälkeen siihen lisätään liuos, joka sisältää 0,5 g palladiumkloridia (0,3 g metallista palladiumia) liuotettuna seokseen, joka sisältää 1,5 ml kloorivetyhappoa ja 5 ml tislattua vettä. 4 g emäksistä NaOH:ta liuotettuna 30 millilitraan vettä lisätään, ja seoksen lämpötila nostetaan arvoon 40°C viideksi tunniksi. Suspensioon lisätään 1,5 ml formaliinin 37-prosenttista liuosta, minkä jälkeen sitä pidetään 85°C:n lämpötilassa tunnin ajan. Täten saatu katalyytti suodatetaan ja pestään.

### Esimerkki 3

Esimerkissä valmistetaan 5 % palladiumia ja 2,5 % lyijyä sisältävä, hiileen sidottu katalyytti sisällyttämällä lyijyä kaupallisesti saatavan Pd/C-katalyytin pinnalle.

Kuuden gramman suuruinen määrä kaupallisesti saatavaa (Degussa 198 R/W, joka sisältää 5 % palladiumia) kuivaa Pd/C-katalyyttiä suspendoidaan 80 millilitraan tislattua vettä. Tähän suspensioon lisätään 20 ml vesiliuosta, joka sisältää 0,3 g lyijyasetaattia. Lyijyn annetaan adsorboitua tunnin ajan sekoittaen. Seokseen lisätään 30 ml vesiliuosta, joka sisältää 4 g yhdistettä  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ja saadun seoksen lämpötila nostetaan neljäksi tunniksi arvoon 40°C. Suspensioon lisätään 1,5 ml formaliinia, ja sitä pidetään 85°C:n lämpötilassa tunnin ajan. Täten saatu katalyytti suodatetaan ja pestään tislattulla vedellä.

Seuraavissa esimerkeissä havainnollistetaan keksinnön mukaisen menetelmän käyttöä.

Esimerkki 4

## Natriummaltobionaatin valmistaminen maltoosia hapettamalla

5 Käytettävän reaktioastian kapasiteetti on 1 litra, ja se on varustettu sekoituslaitteella, lämpömittarilla, sintterisauvalla ilman puhaltamiseksi, elektrodilla sekä jatkuvan lisäämisen mahdollistavalla laitteella, ja täten reaktioastiaa käyttäen toteutetaan neljä koetta laittamalla reaktioastiaan kulloinkin erikseen 666 g maltoosin vesiliuosta, jonka kiintoainepitoisuus on 30 %, sekä kolmen ensimmäisen kokeen tapauksessa kulloinkin 6 gramman suurinen määrä esimerkkien 1-3 mukaisia kuivia katalyyttejä (kokeet a, b ja c), sekä neljännessä kokeessa 6 gramman suurinen määrä esimerkeissä 1-3 käytettyä kaupallisesti saatavaa kuivaa katalyyttiä (koe d).

15

Reaktio toteutetaan 35°C:n lämpötilassa, ja astiaan puhalletaan ilmaa samanaikaisesti, kun siihen lisätään yhdisteen NaOH 30 % vesiliuosta pH-arvon pitämiseksi alueella  $9,0 \pm 0,5$ .

20 Reaktio pysäytetään, kun natriumkarbonaatin teoreettinen määrä on kulunut, mistä saadaan reaktion nopeus. Reaktiotuote erotetaan sitten suodattamalla ja jäljelle jääneiden pelkistävien sokereiden prosentuaalinen määrä määritetään, minkä avulla voidaan laskea substraatin konversio.

25

Kokeessa c käytetty maltoosi on maltoosia, jonka puhtaus on 99,9 %, ja kokeissa a, b ja d käytetyn maltoosin puhtaus on 95 %.

30 Taulukossa I esitetään edellä mainituista mittauksista ja määrityksistä saadut tulokset.

TAULUKKO I

5	Kokeen numero	Käytetty katalyytti	Reaktio-aika (h)	Pelkistävät sokerit (%)	Maltoosin konversio (%)
10	a	5 % Pd ja 3,5 % Bi sidottu hiileen (esimerkistä 1)	1h 40 min	1,3	97,5
15	b	5 % Pd ja 3,5 % Bi sidottu hiileen (esimerkistä 2)	1h 50 min	1,4	97,0
20	c	5 % Pd ja 3,5 % Bi sidottu hiileen (esimerkistä 1)	0h 40 min	0,6	98,9
25	d	5 % Pd/C, saatavana kaupallisesti (Degussa 198 R/W)	4h 40 min	2,6	95,1

Esimerkki 5

30

Natriumlaktobionaatin valmistaminen laktoosia hapettamalla.

Tämän esimerkin toteuttamiseen käytetty menetelmä on sama kuin esimerkissä 4 kuvattu paitsi, että käytetyn lähtöaineen määrä on nyt 1000 g liuosta, joka sisältää 20 paino-% 99,8-prosenttisesti puhdasta laktoosia.

35

Ohessa käytetyt katalyytit ovat nyt toisaalta esimerkin 1 mukainen katalyytti ja toisaalta kaupallisesti saatava Pd/C-katalyytti (DEGUSSA C 101 R/W, joka sisältää 5 % palladiumia).

40

Esimerkistä 5 saatujen tulosten lukuarvot esitetään taulukossa II.

TAULUKKO II

5	Käytetty katalyytti	Reaktioaika (h)	pelkistävät sokerit (%)	laktoosin konversio (%)
10	5 % Pd ja 3,5 % Bi sidottu hii- leen (esim. 1)	1h 20 min	4,6	91
15				

Kaupallisesti saatavan katalyytin tapauksessa, kun reaktio oli kestänyt 4 tuntia, natriumhydroksidin kulunut määrä oli alle 10 % teoreettisesta määrästä. Koe pysäytettiin näissä olosuhteissa.

Esimerkki 6

Polyhydroksikarboksyylihappojen valmistaminen polysakkarideja hapettamalla.

Tässä esimerkissä toteutettiin 12 koetta, joissa lähtöaineina käytettiin kahdeksaa tärkkelyksen hydrolyysistä saatua tuotetta, joiden DE-arvot olivat alueella 90-27,7.

Taulukossa III esitettyjen lähtömateriaalien hapettamiseen käytetty menetelmä on täsmälleen esimerkin 4 mukainen.

Katalyytit ovat joko esimerkkien 1-3 mukaisia, tai esimerkeissä 1-3 ja 4 käytettyjä kaupallisesti saatavia katalyyttejä.

Edelleen samaa menetelmää käyttäen määritetään reaktioaika sekä lopullisesta tuotteesta jäljelle jääneiden pelkistävien sokereiden prosenttinen osuus, minkä perusteella voidaan laskea polysakkaridien konversio.

TAULUKKO III

Hiilihydraattispektri															
Kokeen nro	Hydrolysaatin määrätelmä	Hydrolysaatti, jonka DE on suuri	Hydrolysaatti, jonka DE on keskimääräinen *	Runsaasti maltoosia sisältävä glukoosisiirappi	Glukoosisiirappi, jonka DE on suuri	maltoosi	DP3	DP4	DP5	DP6	DP7	DP8	DP9	DP10-20	DP20
e	90	85,4	9,4	3,9	2										
f	84	71,5	14,0	4,2	6,1										
g	65,8	40,2	28,3	10,2	1,6	0,8	0,8	1,2	1,7	2,4	8,7	4,0			
h	40,8	17,1	14,6	10,7	8,1	6,5	5,0	4,5	4,5	3,3	20,6	5,0			

jatkuu

TAULUKKO III (jatkoa)

Hiilihydraattispektri													
Kokeen nro	Hydrolysaatin määritys	Hydroly- saatin DE	DP3	DP4	DP5	DP6	DP7	DP8	DP9	DP10-20	DP20		
i	Glukoosi- siirappi, jonka DE on keski- määräinen	38	14,2	11,4	9,8	8,8	7,8	5,7	5,1	4,5	3,9	23,0	5,9
j	Glukoosi- siirappi, jonka DE on alhainen	33,1	11,4	9,6	8,4	7,5	6,7	5,1	4,8	4,4	4,0	27,3	10,9
k	Glukoosi- siirappi, jossa polysakka- ridien pitoisuus on alhainen	39,8	13,1	13	13	13	7,7	10,8	11,5	2,8	2,7	17,5	4,8
m	Maltoodekstiini, jonka DE on keskimääräinen	27,7	9,3	7,7	7,7	7,8	6,6	5,9	5,1	4,7	4,2	29,2	11,2

\* fruktoosipitoisuus 4,1 %

Taulukossa IV luetellaan näissä 12 kokeessa käytetyt lähtöaineet ja katalyytit, sekä kulloinkin edellä mainituissa määrityksissä saadut tulokset.

TAULUKKO IV

Lähtöaine	DE	Katalyytti	Reaktio- aika (h)	Pelkistävät sokerit (%)	Polysakkaridien konversio (%)
Hydrolysaatti, jonka DE on suuri (e)	90,0	Pd/BI/C esimerkin 1 mukaan	2,40	1,6	97,9
Hydrolysaatti, jonka DE on keskimääräinen (f)	84,0	Pd/BI/C esimerkin 1 mukaan	2,30	6,8*	97,0
Runsaasti maltoosia sisältävä glukoosisiirappi (g)	65,8	Pd/BI/C esimerkin 1 mukaan	4,30	1,70	97,5
Runsaasti maltoosia sisältävä glukoosisiirappi (g)	65,8	Pd/BI/C esimerkin 2 mukaan	4,20	1,80	97,2
Runsaasti maltoosia sisältävä glukoosisiirappi (g)	65,8	Pd/Pb/C esimerkin 3 mukaan	4,30	1,80	97,2
Runsaasti maltoosia sisältävä glukoosisiirappi (g)	65,8	Kaupallisesti saatava Pd/C	7,30	11,40	82,7

jatkuu

TAULUKKO IV (jatkoa)

Lähtöaine	DE	Katalyytti	Reaktio- aika (h)	Pelkistävät sokerit (%)	Polysak- karidien konver- sio (%)
Glukoosisiirappi, jonka DE on suuri (h)	40,8	Pd/Bi/C esimer- kin 1 mukaan	3,20	1,85	95,5
Glukoosisiirappi, jonka DE on keski- määräinen (i)	38,0	Pd/Bi/C esimer- kin 1 mukaan	2,50	1,55	96,0
Glukoosisiirappi, jonka DE on keski- määräinen (i)	38,0	Kaupallisesti saatava Pd/C	7,45	15,0	60,0
Glukoosisiirappi, jonka DE on pieni (j)	33,1	Pd/Bi/C esimer- kin 1 mukaan	3,00	1,70	94,9
Glukoosisiirappi, jonka DE on pieni (j)	33,1	Pd/Pb/C esimer- kin 3 mukaan	3,05	2,50	92,5
Maltodekstriini, jonka DE on keskimää- räinen (m)	27,7	Pd/Bi/C esimer- kin 1 mukaan	2,20	2,30	92,0

\* fruktoosipitoisuus 4,1 %

Taulukossa IV esitettyjen tulosten perusteella voidaan vetää seuraavat johtopäätökset.

Polysakkaridien katalyyttinen hapettaminen hiileen sidotun Pd/Bi- tai  
5 Pd/Pb-katalyytin avulla tekee mahdolliseksi sen, että polysakkaridien  
konversioksi saavutetaan 85-97 % niiden tuotteiden tapauksessa, joiden  
DE ja hiilihydraattien jakauma vaihtelee hyvin suurella alueella. Näil-  
lä edullisilla katalyyteillä toteutettu hapettaminen johtaa käytännöl-  
lisesti katsoen täydelliseen hapettumiseen polysakkaridien, joiden  
10 polymeroitumisaste on suurempi kuin 10, vaikuttamatta siihen. Pelkis-  
tävien sokereiden alhainen pitoisuus sekä korkeapaineisella nestekroma-  
tografiolla (HPLC) saadut tulokset osoittavat, että kaikki polysakkari-  
dit hapettuvat, ja että hiilihydraattien jakauma säilyy muuttumatto-  
mana.

15

Sitä vastoin kaupallisesti saatavalla Pd/C-katalyytillä toteutetut ko-  
keet osoittavat, että sekä reaktioaika että pelkistävien sokereiden  
pitoisuus kasvaa merkittävästi. Tämä ero on sitäkin suurempi, kun ote-  
taan huomioon, että alkuperäinen DE on pieni. Tämän havainnon perus-  
20 teella todetaan, että polysakkaridien, joiden polymeroitumisaste on  
suuri, hapettaminen on vaikeata.

Täsmällisemmin, kun glukoosisiirappi, jonka DE-arvo on keskimääräinen,  
hapetetaan katalyyttisesti kaupallisesti saatavalla Pd/C-katalyytillä,  
25 joka ei sisällä edistintä, niin korkeapaineisen nestekromatografian pe-  
rusteella voidaan todeta, että ainoastaan glukoosista muodostunut frak-  
tio hapettuu täydellisesti. Maltoosifraktio hapettuu noin 50-prosentti-  
sesti. maltotriooosifraktio hapettuu noin 30-prosenttisesti ja suuremmat  
polysakkaridit hapettuvat ainoastaan vähäisemmässä määrin. Näin ollen  
30 kaupallisesti saatavat Pd/C-katalyytit ovat suhteellisen käyttökeltot-  
tomia polysakkaridien täydelliseen hapettamiseen.

## Patenttivaatimukset

1. Menetelmä di-, tri-, oligo- ja polysakkaridien, jotka käsittävät aldoosityyppisen päättävän pelkistävän ryhmän, selektiiviseksi hapettamiseksi polyhydroksikarboksyylihapoiksi, t u n n e t t u siitä, että 5 menetelmässä mainittu hapettaminen toteutetaan alkalisessa väliaineessa happea sisältävän kaasun avulla, palladiumiin perustuvan, inerttiin kantajaan kiinnitetyn katalyytin läsnäollessa, johon katalyyttiin on seostettu edistimenä yhtä tai useampaa seuraavista alkuaineista jaksollisen järjestelmän ryhmistä IV, V tai VI: pii, germanium, arseeni, 10 seleeni, tina, antimoni, telluuri, lyijy, vismutti.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että edistin valitaan vismutin, lyijyn, antimonin ja seleenin joukosta. 15
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että inertti kantaja valitaan hiilen, aluminan, silikan, silika-aluminan, bariumsulfaatin ja titaanioksidin joukosta.
- 20 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että katalyytti saadaan kerrostamalla vismuttia ja/tai lyijyä hiileen kiinnitettyyn palladiumiin perustuvan katalyytin päälle.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, 25 että palladiumin pitoisuus katalyytissä, metallin suhteen ilmaistuna, on 1-10 % kantajan painosta.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vismutin ja/tai lyijyn pitoisuus katalyytissä, metallin suhteen 30 ilmaistuna, on 1-300 % palladiumin painosta, mielellään 5-10 %.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että aldoosityyppisen pelkistävän ryhmän käsittäviä di-, tri-, oligo- ja polysakkarideja käytetään vesiliuksena, jonka pitoisuus on 5-60 35 paino-%.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että siinä käytetään tärkkelyksen hydrolysaattia tai glukoosisiirappia, jonka pitoisuus on 20-40 paino-%.

5 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että aldoosityyppisen pelkistävän ryhmän käsittäviä di-, tri-, oligo- ja polysakkarideja käytetään tärkkelyksen hydrolysaatteina tai glukoo-  
sisiiirappeina, joiden dekstroosiekvivalentti (DE) on alueella 90-5, mielellään alueella 85-15, ja edelleen mieluummin alueella 75-15.

10

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että katalyyttiä dispergoidaan di-, tri-, oligo- ja polysakkaridien liuokseen sellaisena määränä, että palladiumin pitoisuudeksi, metallin suhteen ilmaistuna, saadaan 0,005-1 % polysakkaridien painosta, mielel-  
15 lään 0,01-0,4 paino-%.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lämpötila, jossa hapettava reaktio toteutetaan, on alueella 20-90°C, mielellään alueella 25-60°C, jolloin reaktioaika on 30 minuutista  
20 5 tuntiin.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että reaktion väliaineen pH pidetään yhden tai useamman alkalisen aineen avulla arvossa, joka on 7,5-11,0, mielellään 8,0-10,0.

25

13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että alkalinen aine valitaan ryhmästä, joka käsittää kalsiumhydroksidia, litiumhydroksidia, magnesiumhydroksidia, sinkki- tai mangaanikarbonaattia, tai mitä tahansa muuta sinkin tai mangaanin suolaa, joiden  
30 vastaavat hydroksidit saadaan in situ lisäämällä alkalista ainetta kuten natriumhydroksidia tai kaliumhydroksidia.

14. Katalyytin käyttö polyhydroksikarboksylihappojen valmistamiseksi hapettamalla selektiivisesti di-, tri-, oligo- ja polysakkaridien päät-  
35 tävät aldehydiryhvät, joka mainittu katalyytti perustuu inerttiin kantajaan kiinnitettyyn palladiumiin, ja johon katalyyttiin on seostettu

edistimenä yhtä tai useampaa alkuainetta jaksollisen järjestelmän ryhmästä IV, V tai VI, mainitun edistimen ollessa valittu piin, germaniumin, arseenin, telluurin, vismutin, lyijyn, antimoinin, tinan ja seleenin joukosta, ja inertin kantajan ollessa mielellään valittu hienojakoisen hiilen, aluminan, silikan, silika-aluminan, bariumsulfaatin ja titaanioksidin joukosta.

15. Polyhydroksikarboksyylihapot ja niiden suolat, jotka saadaan di-, tri-, oligo- ja polysakkarideista sekä niiden seoksista toteuttamalla patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä.

16. Patenttivaatimuksen 1 mukaisella menetelmällä saatujen polyhydroksikarboksyylihappojen, jotka ovat erityisesti natriumsuolanaan, käyttökelaatteja tai komplekseja muodostavina aineina, lasi- tai metallituotteiden tai -esineiden, erityisesti rauta- tai alumiinituotteiden puhdistamiseksi, pesuaineiden lisäaineina tai hydraulisten sideaineiden alalla vettä vähentävänä fluidisoivana aineena, betonin kovettumista viivästyttävinä seoksina ja muina vastaavina.

## Patentkrav

1. Förfarande för selektiv oxidation av di-, tri-, oligo- och polysackarider innefattande en reducerande funktionell ändgrupp av aldostyp  
5 till polyhydroxikarboxylsyror, k ä n n e t e c k n a t av, att nämnda oxidation utförs i alkaliskt medium med hjälp av en gas som innehåller syre, i närvaro av en katalysator som baserar sig på palladium och som är fäst vid en inert bärare, varvid nämnda katalysator är dopad med en eller flera av följande grundämnen som promotorer från grupperna IV, V  
10 eller VI av det periodiska systemet: kisel, germanium, arsenik, selen, tenn, antimon, tellur, bly, vismut.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att promotorn är vald från vismut, bly, antimon och selen.  
15
3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den inerta bäraren är vald från kol, alumina, silika, silika-alumina, bariumsulfat och titanoxid.
- 20 4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den där använda katalysatorn erhålls genom upplagring av vismut och/eller bly på en palladiumbaserad katalysator, uppbytt på kol.
5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att  
25 palladiumhalten i katalysatorn, uttryckt som metall, är 1-10 vikt-% i förhållande till bäraren.
6. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att vismut- och/eller blyhalten i katalysatorn, uttryckt som metall, är 1-  
30 300 vikt-% i förhållande till palladium, helst 5-10 %.
7. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att di-, tri-, oligo- och polysackariderna, innefattande en reducerande funktionell grupp av aldostyp, används i form av en vattenlösning med  
35 koncentrationen 5-60 vikt-%.

8. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett stärkelsehydrolysat eller en glukossirap, fördelaktigt med en koncentration på 20-40 vikt-%, används.
- 5 9. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att di-, tri-, oligo- och polysackariderna som innefattar en funktionel grupp av aldostyp används i form av stärkelsehydrolysater eller glukosiraper vars D.E (dextrosekvivalent) är 90-5, fördelaktigt 85-15 och allra helst 75-15.
- 10 10. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att katalysatorn dispergeras i lösningen av di-, tri-, oligo- och polysackarider i en sådan mängd att palladiumkoncentrationen, uttryckt som metall, är 0,005-1 vikt-% i förhållande till polysackariderna och 15 helst 0,01-0,4 vikt-%.
11. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen vid vilken oxidationsreaktionen utförs är 20-90°C, fördelaktigt 25-60°C, varvid reaktionstiden är 30 minuter till 5 timmar.
- 20 12. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionsmediets pH hålls vid ett värde på 7,5-11,0, fördelaktigt 8,0-10,0 med hjälp av en eller flera alkaliska ämnen.
- 25 13. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det alkaliska ämnet väljs från en grupp som innefattar kalciumhydroxid, litiumhydroxid, magnesiumhydroxid, zink- eller magnesiumkarbonat, eller vilka som helst andra zink- eller mangansalter för vilken den motsvarande hydroxiden erhålls in situ genom tillsättning av ett 30 alkaliskt ämne såsom natriumhydroxid eller kaliumhydroxid.
14. Användningen av en katalysator för framställning av polyhydroxi-karboxylsyror med hjälp av selektiv oxidation av aldehydfunktionerna i di-, tri-, oligo- och polysackariderna, vilken katalysator baserar sig 35 på palladium fäst vid en inert bärare, varvid nämnda katalysator är dopad med en eller flera av grundämnena i form av promotorer från grup-

pen IV, V eller VI av det periodiska systemet, varvid nämnda promotor är vald från kisel, germanium, arsenik, tellur, vismut, bly, antimon, tenn och selen, varvid den inerta bäraren fördelaktigt är vald från finfördelat kol, alumina, silika, silika-alumina, bariumsulfat och  
5 titanoxid.

15. Polyhydroxykarboxylsyror och deras salter som erhålls från di-, tri-, oligo- och polysackarider och blandningar därav, genom att utföra förfarandet enligt patentkrav 1.

10

16. Användningen av polyhydroxykarboxylsyror som erhålls genom att utföra förfarandet enligt patentkrav 1, varvid syroras speciellt är i form av natriumsalt, som kelat- eller komplexbildningsämnen, för rening av glas- eller metallvaror eller -stycken, speciellt av järn eller alu-  
15 minium, som tillsatsämnen för detergent eller inom området för hydrauliska bindemedel som vatten reducerande fluidicerande ämne, som blandningar som fördröjar härdningen av betong och annat motsvarande.