

---

Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8005953**

Nederland

⑲ NL

---

- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van een kationiseringsreagens en zetmeel gekationiseerd met dit reagens.**
- ⑤1 Int.Cl<sup>3</sup>.: C07D 303/36, C07D 301/00, C08B 31/12// D21H 3/28.
- ⑦1 Aanvrager: Chem-Y, Fabrik van Chemische Produkten B.V. te Bodegraven.
- ⑦4 Gem.: Dr. H.B. van Leeuwen c.s.  
Octrooibureau DSM  
Postbus 9  
6160 MA Geleen.

- 
- ②1 Aanvraag Nr. 8005953.
- ②2 Ingediend 30 oktober 1980.
- ③2 --
- ③3 --
- ③1 --
- ⑥2 --

- 
- ④3 Ter inzage gelegd 17 mei 1982.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

---

CHEM-Y, FABRIEK VAN CHEMISCHE PRODUCTEN B.V.

Uitvinders: Hubertina M.M. HEIJNEN te Kerkrade  
Johannes T.G. SAVELKOUL te Grevenbicht  
Jacob K. SMID te Bodegraven

1

3237

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN EEN KATIONISERINGSREAGENS  
EN ZETMEEL GEKATIONISEERD MET DIT REAGENS

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van een kationiseringsreagens en op zetmeel gekationiseerd met dit reagens.

Geschikte reagentia voor het kationiseren van zetmeel, d.w.z. 5 het veretheren van zetmeel met een kationactieve verbinding, zijn de glycidyltrialkylammoniumhalogeniden (hierna afgekort tot gta-halogeniden) zoals bekend is uit bijvoorbeeld het amerikaanse octrooischrift 3.475.458. In de praktijk wordt als gta-halogenide veelal het gta-chloride toegepast voor het kationiseren van zetmeel.

10 Er is nu echter gebleken dat het met gta-chloride gekationiseerde zetmeel, hoewel geschikt voor diverse toepassingen, corrosieve eigenschappen bezit waardoor corrosie kan optreden bijvoorbeeld, bij toepassing van het met gta-chloride gekationiseerde zetmeel in de papierindustrie, aan de papiermachines die met het gekationiseerde 15 zetmeel in aanraking komen.

Er is nu gevonden dat zetmeel gekationiseerd met glycidyltrialkylammoniumsulfaat (hierna afgekort tot gta-sulfaat) een geringere corrosieve werking heeft dan het met gta-chloride gekationiseerde zetmeel en dat het voor deze kationisering benodigde gta-sulfaat, waar- 20 voor tot nu toe geen bruikbare bereidingsmethode bekend is, zeer geschikt kan worden verkregen uit een gta-halogenide.

De werkwijze volgens de uitvinding voor de bereiding van een kationiseringsreagens is hierdoor gekenmerkt, dat men uitgaat van een gta-halogenide en dit met behulp van zwavelzuur of een sulfaat omzet 25 in het overeenkomstige gta-sulfaat.

De omzetting volgens de uitvinding van een gta-halogenide in het gta-sulfaat wordt bij voorkeur uitgevoerd met behulp van een anionenwisselaar, in het bijzonder een sterk basische anionenwisselaar, in de sulfaat-vorm. Diverse anionenwisselaars kunnen daarvoor

80 05953

worden toegepast, bijvoorbeeld de wisselaars die in de handel verkrijgbaar zijn onder de naam Lewatit M 500 (sterk basische anionenwisselaar op basis van polystyreen met als functionele groep een quaternaire ammoniumgroep), Lewatit MP 500 (idem als Lewatit M 500  
5 doch met macroporeuze structuur), Lewatit MP 62 (zwak basische anionenwisselaar op basis van polystyreen en een tertiair amine als functionele groep) en Dualite A 374 (zwak basische anionenwisselaar met macro-poreuze polyacrylstructuur en een secundair amine als functionele groep). Bij voorkeur wordt een anionenwisselaar met macro-  
10 poreuze structuur (een structuur waarbij de poriën van de wisselaar gemiddeld een diameter hebben die groter is dan 10 nm en/of waarbij de wisselaar een inwendig oppervlak heeft van meer dan 5 m<sup>2</sup> per gram) toegepast.

De omzetting met behulp van de anionenwisselaar kan worden  
15 uitgevoerd door een waterige oplossing van het gta-halogenide, bij voorkeur gta-chloride, over de wisselaar in de sulfaat-vorm te leiden. De anionenwisselaars kunnen in de sulfaat-vorm worden gebracht bijvoorbeeld door zwavelzuur of een waterige sulfaatoplossing over de wisselaar in de chloride-vorm te leiden.

20 De concentratie van de over de wisselaar te leiden waterige oplossing van gta-halogenide kan verschillend worden gekozen, bijvoorbeeld tussen een concentratie van 5 gew.-% en de verzadigingsconcentratie van het gta-halogenide in water. Bij voorkeur wordt een concentratie van 50-88 gew.-% toegepast. De ionenuitwisseling kan  
25 voorts bij verschillende temperaturen worden uitgevoerd, bijvoorbeeld een temperatuur van 5-90°C. Voor een goede werking van de ionenwisselaar zal de temperatuur tenminste zo hoog dienen te zijn dat er geen vaste stof op de wisselaar uitkristalliseert. Bij voorkeur wordt omgevingstemperatuur toegepast, omdat dan de ionenuitwisseling voldoende  
30 snel verloopt en de kans op ontleding van de glycidyl-groep zeer gering is.

De trialkyl-groep in het gta-halogenide kan, afhankelijk van de gewenste trialkyl-groep in het gta-sulfaat, verschillend worden gekozen. Als trialkyl-groep in het gta-halogenide wordt bij voorkeur  
35 een trimethyl-groep toegepast doch ook andere trialkyl-groepen kunnen worden toegepast zoals bijvoorbeeld de groepen triethyl, tributyl, trilauryl, di-methylhexyl, dipropyldecyl, diethylstearyl, methylethylbutyl, dimethylauryl en dimethylstearyl.

80 05953

De kationisering van zetmeel met gta-sulfaat kan op dezelfde manieren worden uitgevoerd als de kationisering met een gta-halogenide, bijvoorbeeld zoals beschreven in het boek 'Starch: Chemistry and Technology' van R.L. Whistler en E.F. Paschall, hoofdstuk 16 (academic press 1967) en in het Amerikaanse octrooischrift 4.088.600. De substitutiegraad van het gekationiseerde zetmeel, d.w.z. het aantal molen kationactieve substituent per mol anhydroglucose-eenheid in het zetmeel, kan worden gevariëerd. Met een substitutiegraad van het gekationiseerde zetmeel tussen 0,005 en 0,5 kan een goed resultaat worden verkregen.

Het met gta-sulfaat gekationiseerd zetmeel is voor diverse toepassingen geschikt, bijvoorbeeld als appreteermiddel in de textielindustrie en als hulpmiddel bij de papierverdeling.

De uitvinding wordt in de volgende voorbeelden nader toegelicht.

#### Voorbeeld I (bereiding gta-sulfaat)

Een kolom met een diameter van 17 mm wordt met 14,5 ml Lewatit MP 500 in de chloride-vorm gevuld. Met behulp van een waterige natriumsulfaatoplossing (0,15 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  per liter) wordt de wisselaar in de sulfaat-vorm gebracht. Vervolgens wordt 10 ml waterige gta-chloride-oplossing (23 gew.-%) over de kolom geleid met een snelheid van 2 ml per minuut, waarna doorgespoeld wordt met 100 ml gedemineraliseerd water.

Verkregen wordt een waterige oplossing die 2,3 gew.-% gta-sulfaat bevat. De opbrengst aan gta-sulfaat is nagenoeg 100%. De totale hoeveelheid epoxide in het gta-sulfaat is gelijk aan die in het uitgangsprodukt.

#### Voorbeeld II (bereiding gta-sulfaat)

Op de wijze van voorbeeld I wordt 4,61 g waterige gta-chloride-oplossing van 85 gew.-% in een kolom gevuld met 21,3 ml Lewatit MP 500 omgezet in gta-sulfaat. De opbrengst bedraagt nagenoeg 100% en de totale hoeveelheid epoxide in het gta-sulfaat is gelijk aan die in het gta-chloride.

#### Voorbeeld III (bereiding gta-sulfaat)

Een kolom als in voorbeeld I wordt gevuld met 24,7 ml Lewatit

80 05953

MP 500 in de chloride-vorm. Met behulp van verdund zwavelzuur (0,15 mol  $H_2SO_4$  per liter) wordt de wisselaar in de sulfaat-vorm gebracht en het nog aanwezige zuur uitgespoeld met gedemineraliseerd water. Vervolgens wordt 10 ml waterige gta-chloride-oplossing (40 gew.-%) met een snelheid van 2 ml per minuut over de kolom geleid, waarna doorgespoeld wordt met 200 ml gedemineraliseerd water.

De opbrengst van gta-sulfaat bedraagt nagenoeg 100%. De totale hoeveelheid epoxide in het gta-sulfaat is gelijk aan die in het uitgangsprodukt.

#### 10 Voorbeeld IV (bereiding gta-sulfaat)

Een kolom als in voorbeeld I wordt gevuld met 11,8 g aan de lucht gedroogd Lewatit M 500 in de chloride-vorm. Met een waterige natriumsulfaatoplossing (0,15 mol  $Na_2SO_4$  per liter) wordt de wisselaar in de sulfaat-vorm gebracht. Vervolgens wordt 3,39 g waterige gta-chloride-oplossing (85 gew.-%) met een snelheid van 2 ml per minuut over de kolom geleid, waarna doorgespoeld wordt met 60 ml gedemineraliseerd water.

De opbrengst aan gta-sulfaat bedraagt 96%. De totale hoeveelheid epoxide in het verkregen produkt is gelijk aan die in het uitgangsprodukt.

#### Voorbeeld V (bereiding gta-sulfaat)

Een kolom als in voorbeeld I wordt gevuld met 9,1 g aan de lucht gedroogd Lewatit MP 62 in de chloride-vorm. De wisselaar wordt dan in de sulfaat-vorm gebracht door overleiden van een waterige natriumsulfaatoplossing (0,15 mol  $Na_2SO_4$  per liter). Vervolgens wordt 3,52 g waterige gta-chloride-oplossing (85 gew.-%) met een snelheid van 2 ml per minuut over de kolom geleid, waarna met 90 ml gedemineraliseerd water wordt doorgespoeld.

De opbrengst aan gta-sulfaat bedraagt 86%. De totale hoeveelheid epoxide in het verkregen produkt is gelijk aan die in het uitgangsprodukt.

#### Voorbeeld VI (bereiding gekationiseerd zetmeel)

Bij kamertemperatuur wordt 737 g zetmeel (korrelgrootte 3-30  $\mu m$ , verkregen uit mais) dat 12 gew.-% water bevat gedispergeerd

in 722 ml gedemineraliseerd water. Aan deze dispersie wordt eerst 295 g waterige gta-sulfaat-oplossing (13 gew.-%, epoxidegehalte 0,61 meq per gram oplossing, verkregen op de wijze als beschreven in voorbeeld II) toegevoegd en dan, langzaam en onder goed roeren, een  
5 oplossing van 10,3 g NaOH in 208 g gedemineraliseerd water. De verkregen suspensie wordt dan in een waterbad van 45°C, onder goed roeren, opgewarmd tot 45°C. Vervolgens laat men het mengsel bij deze temperatuur 7 uur reageren, waarna de verkregen slurry met zwavelzuur (50 gew.-%) tot een pH = 6 wordt geneutraliseerd en met gedeminerali-  
10 seerd water wordt verdund tot een gehalte aan droge stof van 5,5 gew.-%.

Het verkregen gekationiseerd zetmeel heeft een substitutiegraad van 0,035 (bepaald door stikstofanalyse volgens Kjeldahl).

Door electrochemisch onderzoek naar de lokale corrosie van  
15 een AISI 316L-staal (samenstelling 0,019 gew.-% C, 17,3 gew.-% Cr, 12,7 gew.-% Ni en 2,7 gew.-% Mo) in de verkregen waterige oplossing van gekationiseerd zetmeel kon worden vastgesteld dat er geen lokale corrosie optrad.

Het corrosie-onderzoek werd uitgevoerd door bepaling van de  
20 log I-E-curve van een proefstaafje (diameter 5 mm, lengte 30 mm) van genoemd staal in de waterige oplossing van gekationiseerd zetmeel met een scan-snelheid van 2 mV per seconde. Daarbij werd het proefstaafje als roterende werkelectrode toegepast. Als referentie-electrode werd een verzadigde calomel-electrode en als tegenelectrode platina blik  
25 toegepast.

Een vergelijkend onderzoek van zetmeel dat gekationiseerd was met glycidyltrimethylammoniumchloride toonde aan dat er lokale corrosie aan het proefstaafje optrad.

Microscopisch onderzoek van de proefstaafjes bevestigde het  
30 resultaat gevonden met het electrochemisch onderzoek.

Conclusies

1. Werkwijze voor de bereiding van een kationiseringsreagens, met het kenmerk, dat men uitgaat van een glycidyltrialkylammoniumhalogenide en dit met behulp van zwavelzuur of een sulfaat omzet in het overeenkomstige glycidyltrialkylammoniumsulfaat.
- 5 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de omzetting uitvoert met behulp van een anionenwisselaar in de sulfaatvorm.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat men een sterk-basische anionenwisselaar toepast.
- 10 4. Werkwijze volgens een der conclusies 2-3, met het kenmerk, dat men een macroporeuze anionenwisselaar toepast.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1-4, met het kenmerk, dat men uitgaat van glycidyltrimethylammoniumchloride.
6. Werkwijze volgens conclusie 1, zoals in hoofdzaak is beschreven en  
15 in de voorbeelden I-V nader is toegelicht.
7. Kationiseringsreagens, verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een der voorgaande conclusies.
8. Zetmeel gekationiseerd met glycidyltrialkylammoniumsulfaat.
9. Zetmeel gekationiseerd met glycidyltrimethylammoniumsulfaat.
- 20 10. Zetmeel gekationiseerd met een kationiseringsreagens verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een der conclusies 1-6.
11. Zetmeel volgens conclusie 10, zoals in hoofdzaak is beschreven en in voorbeeld VI nader is toegelicht.

RAP/JB

80 05953