

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

93 031

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.07.74 (P. 172825)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1977

MKP C08b 15/00
C08b 19/00

Int. Cl.² C08B 15/00
C08B 31/18

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Zbigniew Ratajewicz, Kazimierz Stelmach, Józef Sawa

Uprawniony z patentu tymczasowego: Wyższa Szkoła Inżynierska,
Lublin (Polska)

Sposób wytwarzania polisacharydów o zwiększonej liczbie grup aldehydowych na drodze elektrochemicznego utleniania polisacharydów naturalnych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania polisacharydów, o zwiększonej liczbie grup aldehydowych na drodze elektrochemicznego utleniania przy użyciu katalizatora, polisacharydów naturalnych, zwłaszcza trudno rozpuszczalnych lub ich pochodnych.

Dotychczas znane i stosowane metody otrzymywania polisacharydów o zwiększonej liczbie grup aldehydowych polegają głównie na utlenianiu chemicznym, przy użyciu kwasu nadjodowego lub podchlorynu sodowego. Chemiczne utlenianie polisacharydów wymaga zużycia dużych ilości odczynników i powoduje powstawanie znacznych ilości zasolonych ścieków, przy czym produkt jest zwykle zanieczyszczony. Stosowane w tym celu utleniacze są albo drogie np. kwas nadjodowy albo, w przypadku użycia tanich podchlorynów, dają produkt chemicznie niejednorodny, zawierający oprócz grup aldehydowych również grupy kwasowe. Znany jest również sposób elektrochemicznego utleniania, ale tylko łatwo rozpuszczalnych mono- i dwusacharydów. Proces ten polega na ogół na bezpośrednim utlenianiu na anodzie platynowej, bądź też jako katalizatory stosowane są rozpuszczalne w wodzie bromki.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania polisacharydów, zawierających tylko grupy aldehydowe i alkoholowe z polisacharydów naturalnych, zwłaszcza trudno rozpuszczalnych lub ich pochodnych, pozbawionego wad występujących w dotychczas znanych sposobach.

Niespodziewanie stwierdzono, że możliwe jest elektrochemiczne otrzymywanie polisacharydów o zwiększonej liczbie grup aldehydowych z naturalnych polisacharydów, nawet trudno rozpuszczalnych, w środowisku kwaśnym, zwłaszcza przy pH od 0÷2 w obecności nieznacznych ilości (1 do 500 mmol/l) kwasu jodowego i/lub nadjodowego i/lub ich soli, które pełnią rolę katalizatora.

Sposób według wynalazku przede wszystkim umożliwia otrzymanie czystego i jednorodnego produktu, w którym grupy alkoholowe utleniają się tylko do grup aldehydowych, a ilość utlenionych grup może być regulowana w szerokim zakresie przez zmianę kontrolowanych parametrów procesu, przy czym maksymalna

ilość powstających w procesie grup aldehydowych w przeliczeniu na jedną cząsteczkę glikozy zawartej w polisacharydzie wynosi 2. Ze względu na znikome ilości zużywanych odczynników proces jest ekonomiczny. Łatwa regulacja parametrów prądowych umożliwia automatyczne prowadzenie procesu w sposób ciągły. Stosując sposób według wynalazku można np. ze skrobi otrzymać tzw. aldoskrobię używaną jako garbnik, natomiast utlenianie celulozy w sposób według wynalazku prowadzi do powstania półproduktów do syntezy celulozowych wymienniczy jonowych o z góry określonej zdolności jonowymiennej.

Sposób według wynalazku jest bliżej objaśniony na przykładach wytwarzania produktów utleniania skrobi ziemniaczanej i celulozy.

Przykład I. Jako elektrolizer zastosowano dwulitrową zlewkę szklaną, w osi której umieszczono żelazną katodę a na zewnątrz, w pobliżu ścianek, cylindryczną anodę ołowianą. Przestrzeń katodową oddzieloną od anodowej przegrodą celofanową, wypełniono $0,1nH_2SO_4$, natomiast do przestrzeni anodowej wiano 4% zawiesinę skrobi ziemniaczanej w $0,1nH_2SO_4$ zawierającą 0,5% $NaJO_3$. W ciągu 6 godzin prowadzono elektrolizę prądem stałym o napięciu 3 do 4 V w temperaturze samorzutnie wzrastającej od 30 do 40°C. Po tym okresie zawiesinę odsączono, odmyto wodą destylowaną i wysuszono. W otrzymanym produkcie oznaczono ilość grup aldehydowych. Stwierdzono obecność 70% tych grup w porównaniu ze skrobią dwualdehydową. Przesącz po oddzieleniu utlenionej skrobi nadawał się do utleniania następnych porcji skrobi.

Przykład II. W elektrolizerze i w warunkach opisanych w przykładzie I utleniano elektrochemicznie 3% zawiesinę celulozy w $0,1nH_2SO_4$ zawierającym 0,5% $NaJO_3$. Otrzymano produkt, który zawierał 60% grup aldehydowych w porównaniu z celulozą dwualdehydową.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania polisacharydów o zwiększonej liczbie grup aldehydowych na drodze elektrochemicznego utleniania, zwłaszcza na anodzie ołowianej, polisacharydów naturalnych lub ich pochodnych w obecności katalizatora, z n a m i e n n y t y m, że jako katalizator stosuje się kwas jodowy i/lub nadjodowy i/lub sole tych kwasów w stężeniu 1 do 500 mmol/l, a proces prowadzi się w środowisku kwaśnym.

2. Sposób, według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że proces prowadzi się przy pH od 0 do 2.