



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C08B 31/18, C07C 51/31, 59/105, C07H 15/04</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale: WO 97/20860</b>  <b>(43) Date de publication internationale: 12 juin 1997 (12.06.97)</b>
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR95/01598 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 5 décembre 1995 (05.12.95)  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> ROQUETTE FRERES [FR/FR]; F-62136 Lestrem (FR).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> FLECHE, Guy [FR/FR]; 15, rue Gambetta, F-59190 Hazebrouck (FR). DUFLLOT, Pierrick [FR/FR]; 270, rue du Bois, F-62136 Richebourg (FR).  <b>(74) Mandataire:</b> BOULINGUIEZ, Didier; Cabinet Plasseraud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cédex 09 (FR).	<b>(81) Etats désignés:</b> AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet ARIPO (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>	
<b>(54) Title:</b> PROCESS FOR THE ALCALINE OXIDATIVE DEGRADATION OF REDUCER SUGARS AND PRODUCTS THUS OBTAINED		
<b>(54) Titre:</b> PROCEDE DE DEGRADATION OXYDATIVE ALCALINE DES SUCRES REDUCTEURS ET PRODUITS AINSI OBTENUS		
<b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a process for the alkaline oxidative degradation of an ose, an ulose, polymers or mixtures thereof in aqueous solution and in the presence of a redox couple comprised of a mixture of monosulfonic anthraquinone-2-acid and of hydrogen peroxide, characterized in that the oxidant gas is air and said air is stirred up and introduced into the reaction medium in agitation flow rate conditions and such that the dissolved oxygen saturation of the reaction medium gives a pink coloration of said reaction medium.  <b>(57) Abrégé</b>  L'invention concerne un procédé de dégradation oxydative alcaline d'un ose, d'un ulose, de leurs polymères ou de leurs mélanges en solution aqueuse et en présence d'un couple rédox constitué par un mélange d'acide-2-anthraquinone monosulfonique et de peroxyde d'hydrogène, caractérisé par le fait que le gaz oxydant est de l'air et que cet air est brassé et introduit dans le milieu réactionnel dans des conditions d'agitation et à un débit tels que la saturation en oxygène dissous du milieu réactionnel conduise à l'obtention d'une coloration rose de ce milieu réactionnel.		

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**PROCEDE DE DEGRADATION OXYDATIVE ALCALINE DES SUCRES  
REDUCTEURS ET PRODUITS AINSI OBTENUS**

La présente invention a pour objet un procédé  
5 amélioré de dégradation oxydative alcaline des oses ou des  
uloses et de leurs polymères.

Par oses, uloses et leurs polymères, on entend tout  
glucide ou sucre réducteur du type polyhydroxyaldéhyde ou  
polyhydroxycétone (ou tout composé qui en dérive comme les  
10 acides cétoaldoniques, uroniques, les dérivés acétylés,  
aminés, alkylés, carboxyméthylés...) ou les polymères ou  
polysaccharides susceptibles de libérer ces mêmes composés  
par hydrolyse.

L'invention a également pour objet, en tant que  
15 produits industriels nouveaux, les dextrans ou hydrolysats  
d'amidon natif ou modifié ainsi dégradés, mais aussi les  
produits obtenus par dégradation oxydative alcaline des  
hydrolysats de polysaccharides ou de polyholosides tels que  
les hydrolysats de cellulose, de dextrans, d'arabans, de  
20 xylans, d'arabinoxylans, de fructans, d'inuline, ou des  
hydrolysats d'hétéropolyholosides tels que les gommés, les  
hémicelluloses, les mucilages, les pectines, ou encore des  
polymères synthétiques obtenus par polymérisation de divers  
oses monomères en présence d'acide et à haute température,  
25 tels que le polydextrose qui est un polymère très ramifié du  
glucose.

Un intérêt de dégrader oxydativement en milieu  
alcalin les oses, et surtout leurs polymères, réside dans  
l'obtention de molécules hydroxylées qui deviennent  
30 porteuses de groupements carboxyliques. On sait que de  
telles molécules montrent d'intéressantes propriétés

séquestrantes.

Ces propriétés séquestrantes peuvent être exploitées dans le domaine des ciments, mortiers et bétons où des sirops de glucose oxydés par l'eau de javel ont déjà été  
5 proposés comme retardateurs de prise, par exemple dans la demande de brevet britannique GB 2.075.502.

Elles peuvent aussi être exploitées dans le domaine de la détergence où des sirops de glucose, oxydés cette fois par un gaz contenant de l'oxygène en présence d'un  
10 catalyseur à base d'un métal noble, ont été proposés pour le nettoyage d'articles en verre ou en métal, ou à titre d'additifs pour détergents ainsi qu'il en est question par exemple dans la demande de brevet européen EP 232.202.

Les procédés d'oxydation alcaline décrits dans ces  
15 deux demandes de brevet ont ceci de commun qu'ils font appel à des milieux faiblement alcalins, d'un pH compris entre 7,5 et 11 et que l'oxydation des fonctions réductrices s'effectue pratiquement sans perte carbonée et donc sans dégradation, à savoir que dans les conditions décrites,  
20 l'oxydation de la fonction réductrice d'un ose fournit essentiellement l'acide aldonique de même rang, comptant donc le même nombre d'atomes de carbone. Les sirops de glucose oxydés ainsi obtenus sont donc composés essentiellement de gluconate provenant de l'oxydation du  
25 glucose, de maltobionate provenant de l'oxydation du maltose, et plus généralement de dextrans-gluconates provenant de l'oxydation des polysaccharides de degré de polymérisation supérieur.

Cependant, aucun de ces deux procédés ne permet la  
30 transformation totale des fonctions réductrices en fonctions acides carboxyliques et les produits ainsi obtenus possèdent

toujours un pouvoir réducteur résiduel non négligeable. Dans le cas de l'oxydation par l'eau de javel, il se produit même des phénomènes de suroxydation amenant la création de fonctions cétones réductrices à partir des groupements alcools secondaires des oses. Dans le cas de l'oxydation par l'oxygène, catalysée par un métal noble, on n'assiste pas à ces phénomènes de suroxydation mais bien que cette réaction d'oxydation se déroule à un pH peu élevé, on ne peut éviter l'apparition de fonctions cétoniques qui se forment par isomérisation alcaline des fonctions hémiacétaliques et qui ne sont pas oxydables par le procédé employé.

C'est ainsi que dans le cas d'un sirop de glucose de 33 DE oxydé par l'eau de javel selon la demande de brevet GB 2.075.502, il n'est guère envisageable de descendre à des teneurs en sucres réducteurs résiduels exprimées en glucose et mesurées par la méthode de Bertrand, inférieures à 4,5 % et que dans le cas de la demande de brevet européen EP 232.202, cette teneur n'est guère abaissable à des valeurs inférieures à 1,7 %.

Bien que les produits obtenus par ces procédés fassent preuve d'excellentes propriétés complexantes, ils sont peu compatibles avec les formulations lessivielles de pH élevé puisque les poudres ainsi formulées se colorent en jaune au cours du temps par dégradation alcaline de ces sucres réducteurs résiduels.

En outre, la présence de chlorures amenés par l'eau de javel ou le coût des catalyseurs à base de métaux nobles, ne sont pas des éléments qui plaident en faveur de l'emploi de ces sirops de glucose oxydés dans les ciments, bétons et mortiers.

En effet les chlorures corrodent les armatures

métalliques et le coût extrêmement faible des compositions hydrauliques ne permet pas de les adjuvanter avec des produits coûteux.

La demande de brevet britannique GB 2.075.502 décrit aussi un procédé de dégradation, en milieu alcalin non oxydatif cette fois, des polymères de glucose, qui aboutit également à la formation d'acides par dégradation des extrémités réductrices des monomères et polymères composant les sirops de glucose. A la différence des procédés précédents, cette dégradation des fonctions réductrices s'effectue avec une perte carbonée, à savoir que dans les conditions décrites dans les exemples 4 et 5 de cette demande de brevet, les oses réducteurs sont essentiellement transformés en acides carboxyliques de rangs inférieurs, comptant 1, 2, 3, 4 ou 5 atomes de carbone de moins que l'ose qui leur a donné naissance.

Les sirops de glucose dégradés ainsi obtenus sont donc composés de formiate, acétate, lactate, saccharinate ou arabinonate, mais on y trouve aussi en quantités importantes du glycolate, du dihydroxybutyrate, du métasaccharinate, de l'isosaccharinate, du déoxypentonate qui se sont formés aux dépens du glucose dégradé. On y trouve aussi des dextrines-saccharinates ou des dextrines-aldonates dont un peu de dextrines-arabinonates qui se sont formées aux dépens des polymères de glucose.

Les sirops de glucose dégradés obtenus de cette manière contiennent toujours au moins 5 % de sucres réducteurs résiduels. Ils sont en outre fortement colorés, ce qui les exclut d'emblée du domaine de la détergence.

Toutefois, s'ils sont produits de façon relativement économique, et qu'il est donc envisageable de les employer

comme retardateurs de prise dans les compositions hydrauliques, ils ne fournissent pas de résultats reproductibles puisque de légères variations du pH ou de la température de dégradation amènent des variations considérables dans leur composition, tant du point de vue des acides formés que de la longueur des chaînes de polysaccharides résiduels dont il est précisé dans cette demande de brevet qu'elles sont facilement hydrolysables, même en milieu légèrement alcalin et à faible température.

10 Ce procédé, difficilement reproductible d'un lot de fabrication à un autre, ne permet donc pas d'obtenir des produits aux performances répétitives ce qui est cependant hautement souhaitable dans une application telle que les retardateurs de prise pour ciments, mortiers et bétons, où des prises trop rapides durant le transport ou trop tardives durant le décoffrage peuvent avoir des conséquences extrêmement dommageables.

Un autre intérêt de dégrader oxydativement en milieu alcalin les polymères d'oses et surtout leurs monomères réside dans l'obtention la plus exclusive possible d'acides aldoniques comptant un seul atome de carbone de moins que l'ose qui leur a donné naissance.

20 De tels procédés sont connus depuis fort longtemps et ont été appliqués à la dégradation oxydative alcaline à l'aide d'oxygène de monoses ou de mono-uloses, voire de certains disaccharides réducteurs tels que le lactose, le maltose, le palatinose.

30 Cependant, à la différence des procédés expliqués ci-dessus et qui ne font appel qu'à des milieux réactionnels faiblement alcalins, d'un pH de 11,0 au plus, ces autres procédés font appel à des milieux réactionnels très

fortement alcalins d'un pH au moins supérieur à 12,0 qui sont donc susceptibles de dégrader le squelette carboné des polymères mais qui permettent la disparition quasi-totale des sucres réducteurs en faisant baisser leur teneur à des valeurs résiduelles généralement inférieures à 0,5 %. Il sont en effet efficaces sur les fonctions cétone.

Ces procédés, à la connaissance de la demanderesse, n'ont toutefois été employés que sur des oses réducteurs monomères ou dimères et ont pour base le procédé mis au point par NEF et perfectionné par SPENGLER et PFANNENSTIEL (Z. Wirtschafts-gruppe Zuckerindustrie, Tech. Tl, 1935, 85, 546-552). Ceux-ci, en employant de l'oxygène gazeux pour améliorer le procédé de NEF qui utilisait de l'air, sont parvenus à dégrader oxydativement en milieu fortement alcalin, glucose, fructose, mannose et arabinose avec des rendements molaires voisins de 75 % essentiellement en acide arabinonique pour les trois premiers sucres et en acide érythronique pour le pentose.

Ce type de procédé de dégradation oxydative alcaline aboutit principalement d'une part à la dégradation du sucre en acide aldonique comprenant un atome de carbone de moins que le sucre réducteur de départ et en acide formique d'autre part. C'est dans l'obtention de cet acide aldonique de rang inférieur que réside leur principal intérêt.

Ils permettent en effet un accès à des molécules plus courtes qui peuvent servir de base à de nombreuses synthèses chimiques. Ainsi, l'oxydation du L-sorbose selon ces procédés, permet d'obtenir l'acide L-xylonique dont l'hydrogénation de la lactone fournit le xylitol.

Ces rendements molaires de 75 % en acide arabinonique sont atteints avec le glucose en milieu aqueux

et à pression atmosphérique à condition d'employer de l'oxygène finement divisé et en utilisant au moins 3 moles d'anion hydroxylique  $\text{OH}^-$  par mole de glucose mis en oeuvre.

Dans les mêmes conditions d'alcalinité élevée et  
5 d'oxydation par l'oxygène pur à pression atmosphérique, SCHMIDT a décrit dans le brevet américain US 2.587.906, l'obtention de rendements molaires de 65 % d'arabinonate de potassium cristallisé à partir de saccharose inverti. En présence de certains promoteurs pouvant jouer un rôle de  
10 couple rédox et notamment de bleu de méthylène, il parvenait à porter ce rendement à 82 %. Cependant, ce rendement chutait à 77,7 % lorsque l'oxydation était réalisée par de l'air en lieu et place d'oxygène.

Ce type de dégradation oxydative alcaline, efficace  
15 aussi bien sur les fonctions hémiacétaliques que cétoniques, entraîne aussi la formation de sous-produits tels que notamment les acides carbonique, oxalique, glycérique, glycolique, lactique, érythronique et bien sûr formique, obtenus dans un rendement molaire d'environ 25 % à partir de  
20 glucose lorsque les conditions d'alcalinité sont telles qu'elles permettent un rendement de 75 % d'arabinonate. L'acide formique est toujours produit avec des rendements voisins de 100 % de la stoechiométrie.

On trouvera une excellente étude du procédé  
25 SPENGLER-PFANNENSTIEL dans le mémoire de DUBOURG et NAFFA (Bull. Soc. Chim. Fr., (1959) 1353-1362) qui rapportent la dégradation par voie oxydative alcaline en présence d'oxygène gazeux, de l'arabinose, du glucose, du galactose et du maltose. Ces auteurs avaient en outre remarqué que la  
30 présence dans le milieu réactionnel de méthanol, ou de promoteurs rédox tels que l'hydroquinone ou la résorcine

favorisaient l'oxydation en acide arabinonique du glucose en augmentant légèrement et la vitesse d'oxydation et le rendement de la réaction.

Ils ont aussi montré que l'emploi de quantités  
5 inférieures à 3 moles d'anions hydroxyliques  $\text{OH}^-$  par mole de sucre réducteur mis en oeuvre se traduisait par une baisse drastique du rendement en aldonate de rang inférieur. Par exemple, en l'absence de promoteur et même en effectuant l'oxydation à l'oxygène pur, l'emploi de 2 moles de potasse  
10 par mole de glucose ne permet plus que l'obtention de 58 % d'arabinonate.

Le brevet américain US 4.125.559 de SCHOLZ et GOTSMANN recommande de travailler sous des pressions d'oxygène allant jusqu'à 40 bars et prétend obtenir des  
15 rendements d'arabinonate allant jusqu'à 98 %.

Dans l'exemple envisagé dans ce brevet, le rapport molaire soude/glucose est de 3,5 et la pression d'oxygène est de 21,5 bars.

VUORINEN, HYPPANEN et SJOSTROM (Stärke, 43 Nr 5, s.  
20 194-198 ; 1991) sont parvenus à oxyder avec un rendement de 78 % le glucose en arabinonate en employant seulement 2,17 moles de soude par mole de glucose dans l'eau et sous une pression d'oxygène de 26 bars (2,6 méga Pascal). Ce rendement a pu être porté à 86 % en présence d'un promoteur  
25 rédox : l'AMS, (sel de sodium de l'acide 2-anthraquinone monosulfonique) avec un rapport molaire alcali/sucre de 2,03 seulement, mais en présence de 0,96 Kg de méthanol par Kg d'eau dans le milieu réactionnel final, et ce sous une  
pression d'oxygène plus raisonnable qui s'élevait cependant  
30 à 6 bars (0,6 méga Pascal). L'explication de ce bon rendement est, selon ces auteurs, qu'en milieu méthanolique,

les transferts de masse sont plus rapides et que l'oxygène est plus soluble, ce qui permet une sélectivité et un rendement plus élevés de la réaction de dégradation oxydative alcaline.

5 On notera aussi que la présence de méthanol dans le milieu réactionnel permet de cristalliser l'arabinonate de potassium au fur et à mesure de sa formation et ainsi de déplacer favorablement le sens de la réaction.

VUORINEN encore, dans la demande de brevet  
10 PCT 93/19030, exemple 7, démontre qu'il est possible d'oxyder le sorbose en acide xylonique avec un rendement molaire de 69 % en employant seulement 2,06 mole d'alcali par mole de sucre, mais à condition d'opérer sous une pression d'oxygène de 10 bars et en présence d'environ 100 g  
15 de méthanol pour 200 g d'eau.

HENDRICKS, KUSTER et MARIN (Carb. res, 214 (1991) 71-85) ont montré que la sélectivité et la vitesse de la dégradation oxydative du glucose, du galactose et du lactose  
20 pouvaient être singulièrement accrues par l'utilisation, dans le milieu réactionnel, d'un couple rédox constitué par le sel de sodium de l'acide 2-anthraquinone monosulfonique (AMS) et l'eau oxygénée et ce, à condition d'employer de l'oxygène sous une pression de 1 bar (0,1 méga Pascal) pour être à saturation du milieu réactionnel (l'AMS doit rester  
25 sous sa forme oxydée incolore alors que sa forme réduite est rouge sombre). Ces auteurs utilisent aussi des milieux très alcalins, contenant trois moles d'anions hydroxyliques OH<sup>-</sup> par mole de sucre réducteur mis en oeuvre.

Par ce procédé, les rendements en arabinonate  
30 atteignent 95 à 98 % de la théorie à partir du glucose. Ils sont moins élevés lorsque c'est un diholoside qui est mis en

oeuvre puisqu'ils n'atteignent plus que 90 à 95 % de galactopyranosyl 1-3 arabinonate à partir du lactose. Les auteurs expliquent cette baisse de la sélectivité par l'hydrolyse alcaline de la liaison osidique bêta 1--> 4 de ce disaccharide, occasionnée par le pH élevé auquel se déroule la réaction (13,8 à 14,5). Ils en concluent toutefois qu'ils croient leur procédé applicable de façon générale aux carbohydrates.

Qu'ils soient considérés ensemble ou séparément, les expédients consistant à :

- employer de l'oxygène pur
- à travailler sous pression
- à utiliser des excès d'alcalis
- à avoir recours à des solvants

ont eu comme résultat incontestable de concourir à l'augmentation de la sélectivité et du rendement des procédés de dégradation oxydative alcaline des oses et des uloses monomères ou dimères.

L'utilisation de promoteurs a permis d'améliorer encore ces performances.

Cependant, il n'existe toujours pas, à l'heure actuelle, de procédé qui permette d'oxyder un ose, un ulose ou un diholoside réducteur d'une manière si spécifique et si complète qu'il ne fournisse pratiquement que l'acide aldonique correspondant de rang immédiatement inférieur (comptant donc un seul atome de carbone de moins) et bien sûr de l'acide formique en quantité équimoléculaire et qui ne fasse pas appel à ces expédients onéreux, voire dangereux, que sont l'utilisation d'oxygène pur, de hautes pressions, d'excès d'alcalis, de solvants organiques.

De même, il n'existe toujours pas à l'heure actuelle

de procédé qui permette d'oxyder de façon quasi exclusive en polyholoside-aldonate, et de façon plus précise en dextrine-aldonate, un polymère d'oses ou d'uloses, et plus préférentiellement un hydrolysate d'amidon natif ou modifié, jusqu'à disparition quasi-totale des sucres réducteurs et sans raccourcissement du squelette carboné du polymère par suite de l'hydrolyse de certaines de ses liaisons osidiques.

C'est en limitant la saturation en oxygène du milieu réactionnel et en allant à l'encontre des enseignements de l'art antérieur, en se passant de tous les expédients ci-dessus évoqués et dont l'utilité semblait désormais ne plus faire aucun doute, que la Société Demanderesse, qui a pris conscience de ces problèmes et de la nécessité d'y apporter une solution, est parvenue à mettre au point un procédé de dégradation oxydative alcaline des oses ou des uloses et même de leurs polymères qui soit enfin dépourvu des inconvénients déjà évoqués.

Selon l'invention, ce procédé de dégradation oxydative alcaline, qui consiste à oxyder un ose, un ulose, leurs polymères ou leurs mélanges, en solution aqueuse en présence d'un couple rédox constitué par un mélange d'AMS et de peroxyde d'hydrogène, est caractérisé par le fait que le gaz oxydant est de l'air et que cet air est brassé et introduit dans le milieu réactionnel dans des conditions d'agitation et à un débit tels que la saturation en oxygène du milieu réactionnel conduise à l'obtention d'une coloration rose de ce milieu réactionnel.

On sait en effet que l'anion réduit hydroquinonique  $\text{AMS}(\text{OH})_2$  développe une couleur rouge-brun intense tandis que la molécule oxydée  $\text{AMS}\text{O}_2$  quinonique est rigoureusement incolore. Le couple constitué par la quinone de l'AMS et son

hydroquinone se comporte donc également comme un indicateur coloré d'oxydo-réduction permettant visuellement d'estimer le niveau de saturation en oxygène dissous du milieu réactionnel.

5            Dans ces conditions d'oxygénation réduite mais cependant étonnamment suffisantes, indiquées par une coloration rose de l'AMS, la Société Demanderesse a remarqué que les sucres réducteurs étaient oxydés de façon presque  
10            complètement sélective et totale en l'acide aldonique de rang immédiatement inférieur et en acide formique sans formation notable d'autres acides provenant de la dégradation alcaline non oxydative de ces sucres réducteurs (lactique, métagaccharinique, dihydroxybutyrique etc...).

             Ces conditions d'oxygénation réduite peuvent être  
15            aisément obtenues, et il s'agit là d'un énorme avantage pécuniaire, sans oxygène pur ou sans air enrichi en oxygène et sans l'emploi de pressions élevées ou d'alcool favorisant les transferts de masse ou augmentant la solubilité de l'oxygène dans le milieu réactionnel.

20            D'une manière générale, dans le cadre du procédé objet de l'invention, il suffit que la pression de l'air soit suffisante pour vaincre la pression hydrostatique créée par la colonne liquide présente dans le réacteur. On veillera aussi avec intérêt à ce que l'échappement des gaz  
25            du réacteur s'effectue sans contrainte et à la pression atmosphérique.

             La Société Demanderesse pense que dans les conditions décrites pour le procédé de l'invention, l'oxygène n'existe pas en quantités suffisantes pour oxyder  
30            directement les sucres réducteurs, ou plutôt les énols qui se forment en conditions alcalines. On sait en effet que

cette action directe de l'oxygène n'est pas totalement sélective et qu'elle amène à côté des acides aldoniques de rang immédiatement inférieur, la production d'acides provenant d'une suroxydation de ces sucres réducteurs en  
5 acides hydroxycarboxyliques à chaîne courte (oxalique, glycolique, glycérique, tartronique, etc...), voire carbonique.

La Société Demanderesse pense aussi que dans le procédé conforme à l'invention, la quantité d'oxygène présente dans le milieu réactionnel est en fait juste  
10 suffisante pour régénérer sous sa forme quinonique, avec synthèse concomitante d'eau oxygénée, l'antraquinone ( $\text{AMSO}_2$ ), qui a oxydé sélectivement le sucre réducteur ou plus exactement son énediol en aldosulose, en se  
15 transformant sous forme hydroquinonique ( $\text{AMS(OH)}_2$ ). L'eau oxygénée ainsi formée est aussitôt utilisée pour oxyder spécifiquement, et pratiquement sans formation de sous-produits, l'aldosulose en acide aldonique comptant un atome de carbone de moins d'une part et en acide formique d'autre  
20 part.

Pour plus de commodité dans la compréhension de ces réactions chimiques, on pourra se référer à la figure unique du présent fascicule.

Il n'existe donc pas non plus dans le procédé de  
25 l'invention, d'excès d'eau oxygénée en quantité telle que celle-ci soit capable d'oxyder de façon décelable directement le sucre réducteur jusqu'à l'état d'acide formique et d'eau par rupture homolytique de sa chaîne carbonée. Ce processus conduirait en effet graduellement à  
30 la dégradation totale d'un aldose par raccourcissements successifs et rapides de sa chaîne carbonée, l'aldose de

départ étant lui-même transformé en un autre aldose de rang immédiatement inférieur d'une part et en acide formique d'autre part. (H. S. ISBELL et al. Carbohydrate Research, 203 (1990) 287-289).

5            Cette extrême sélectivité de la dégradation oxydative alcaline des oses ou des uloses et de leurs polymères, obtenue par les conditions particulières de saturation en oxygène du procédé selon l'invention permet de réduire à la quantité quasi-stoechiométrique, à peine  
10 supérieure à 2 moles, l'alcali à mettre en oeuvre par mole de sucre réducteur à oxyder. Même dans ces conditions, les sélectivités et rendements obtenus demeurent excellents.

          Ceci n'est rendu possible que par la quasi-absence de réactions parasites se traduisant par l'apparition  
15 d'acides à courte chaîne et seulement une mole d'acide formique et une mole d'acide aldonique sont à neutraliser par mole de sucre réducteur mis en oeuvre.

          Seule une légère réserve d'alcalinité est nécessaire pour conférer au milieu réactionnel jusqu'au terme de la  
20 réaction un pH suffisamment alcalin pour permettre la formation des énediols qui sont les entités réactives.

          Ceci entraîne de nombreux avantages parmi lesquels une utilisation restreinte d'alcali n'est pas le moindre.

          En effet, il est souvent nécessaire, au terme de la  
25 réaction de dégradation oxydative alcaline, de ramener le pH du milieu réactionnel aux environs de la neutralité et plus encore à des pH acides lorsque l'on désire éliminer par distillation l'acide formique inévitablement produit. Il en résulte donc également une économie d'acide et une moindre  
30 production des sous-produits que sont les sels résultant de cette neutralisation ou acidification.

Cette utilisation restreinte d'alcali a également pour effet, lorsque l'on procède à la réaction de dégradation alcaline oxydative selon l'invention sur des polymères, de ménager ce squelette polymérique et de  
5 préserver le poids moléculaire de ces polymères.

Il en résulte que le procédé de l'invention permet d'obtenir en tant que produits industriels nouveaux des dérivés acides de polysaccharides, c'est à dire des polymères composés d'au moins trois motifs glucidiques,  
10 contenant moins de 1 % de sucres réducteurs résiduels et de préférence moins de 0,5 % de sucres réducteurs résiduels caractérisés par le fait que leur glucide terminal est un acide aldonique comportant un atome de carbone de moins que le glucide réducteur qui lui a donné naissance.

15 Le procédé de l'invention peut donc être mis en oeuvre de préférence avec des quantités d'alcalis inférieures à trois moles d'anions hydroxyliques  $\text{OH}^-$  par mole de sucre réducteur soumis à l'oxydation. De façon préférée ces quantités d'alcali sont comprises entre 2,05 et  
20 2,5 moles, et de façon préférentielle entre 2,2 et 2,4 moles.

Les quantités supérieures à trois moles d'anions hydroxyliques  $\text{OH}^-$  par mole de sucre réducteur mis en oeuvre apparaissent sans intérêt puisqu'elles sont anti-économiques  
25 et qu'elles se montrent même néfastes, en particulier dans le cas d'une dégradation oxydative effectuée sur des polysaccharides. On observe en effet dans ce cas une atteinte du squelette polymérique des polysaccharides et une baisse de leur poids moléculaire.

30 Les quantités inférieures à deux moles d'anions hydroxyliques  $\text{OH}^-$  par mole du sucre réducteur mis en oeuvre

ne permettent plus d'obtenir une dégradation oxydative alcaline complète et leur emploi se résume par une réaction, certes sélective, mais incomplète, qui se traduit par la persistance en fin de réaction de sucres réducteurs résiduels.

5  
Toutefois, lorsque cette présence de sucres réducteurs résiduels ne constitue pas un handicap dans le cas de certains produits obtenus par le procédé de l'invention, il est envisageable d'employer des quantités d'alcali inférieures à deux moles d'anions hydroxyle OH<sup>-</sup> par mole de sucre réducteur mis en oeuvre. Ceci peut-être notamment le cas lorsque l'on envisage de purifier l'aldonate obtenu, par exemple par cristallisation.

10  
La température à laquelle on met en oeuvre le procédé de l'invention est généralement comprise entre 10 et 80°C. On préfère travailler entre 20 et 70°C et de façon encore plus préférentielle entre 25 et 60°C.

15  
Il faut noter qu'en règle générale, les températures les plus basses permettent d'obtenir les sélectivités les meilleures mais que ceci a lieu au détriment de la vitesse de réaction. A l'inverse, les températures plus élevées permettent de raccourcir les temps de réaction et peuvent être employées dans la mesure où une légère dégradation d'un polymère ou l'obtention de quelques pour-cent d'acides carbonique, oxalique, glycérique, glycolique, lactique, érythronique, métrasaccharinique, dihydroxybutyrique etc...  
20  
25  
ne sont pas préjudiciables au produit obtenu ou à l'usage qu'on compte en faire.

30  
Cependant, une mise en oeuvre préférentielle de ce procédé, qui permet d'allier à la fois la spécificité de la réaction et la disparition rapide de tous les sucres

réducteurs, consiste à initier la réaction de dégradation alcaline à environ 40°C et à augmenter graduellement ou par paliers cette température jusqu'à 60°C au fur et à mesure de la disparition de ces sucres réducteurs par suite de leur oxydation en acide aldonique de rang immédiatement inférieur. D'une manière générale, on préfère laisser se poursuivre la réaction jusqu'à l'obtention d'une teneur en sucres réducteurs, mesurée par la méthode de BERTRAND, inférieure à 1 %, de préférence inférieure à 0,5 %, et encore plus préférentiellement inférieure à 0,3 %, cette teneur étant exprimée en pourcentage pondéral d'équivalent glucose sur la matière sèche sucrée introduite dans le réacteur.

La concentration de matières sèches à laquelle il convient de procéder à la mise en oeuvre du procédé selon l'invention n'est pas critique et doit être avant tout guidée par des principes économiques. Des concentrations inférieures à 50 g de matières sèches par litre de milieu réactionnel ne sont généralement pas intéressantes puisqu'elles mobilisent alors un trop grand volume de réacteur. De même, des concentrations supérieures à 600 g/l ne sont généralement pas envisageables puisqu'elles nécessitent alors une puissance d'aération et d'agitation telles que les contraintes mécaniques qu'elles imposent ne peuvent trouver de solution qui ne soit pas dispendieuse.

Ici encore, une mise en oeuvre pratique du procédé de l'invention consiste à initier cette dégradation oxydative en présence de faibles quantités de sucres réducteurs, puis à introduire ceux-ci dans le réacteur de façon continue ou par fractions successives, sous forme de poudre ou de sirops concentrés, au fur et à mesure de leur

disparition et de leur transformation en acide aldonique de rang immédiatement inférieur.

Les réacteurs permettant de réaliser la mise en oeuvre du procédé de l'invention sont les réacteurs autorisant des transferts de masse et de chaleur efficaces et peuvent être ceux qui sont utilisés pour la transformation microbiologique aérobie de divers substrats liquides soit en biomasse, soit en acides organiques aminés ou non, soit en enzymes ou en antibiotiques.

L'essence de l'invention réside dans le fait que l'air est brassé et introduit dans le milieu réactionnel dans des conditions d'agitation et d'aération telles que ce milieu réactionnel présente le plus longtemps possible une coloration rose, il convient d'adapter en permanence ces conditions à l'évolution de la réaction.

A température constante, l'oxydation étant plus rapide en début de réaction qu'en fin de réaction, il convient de démarrer la réaction d'oxydation en agitant et/ou en aérant le milieu réactionnel de façon énergique. Puis, au fur et à mesure de l'évolution de cette réaction, on veillera à maintenir cette coloration rose en diminuant l'aération ou l'agitation en prenant garde toutefois à ce que le milieu réactionnel ne devienne jamais rouge.

A agitation et/ou aération constantes, on pourra veiller au maintien de cette coloration rose en agissant sur la température du milieu réactionnel. Une élévation de température a pour effet d'augmenter la vitesse d'oxydation et de diminuer la solubilité de l'oxygène. Lorsque le milieu réactionnel a tendance à devenir incolore, on pourra aisément revenir à la teinte rose en augmentant cette température. A l'inverse, lorsque le milieu réactionnel

devient trop rouge, on baissera cette température.

Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, on préfère utiliser une quantité d'AMS représentant généralement de 0,1 g à 5 g par mole de sucre réducteur mise en oeuvre et exprimée sous forme d'équivalent glucose. De  
5 préférence, cette quantité d'AMS est comprise entre 1 g et 4 g par mole de sucre réducteur, et de façon encore plus préférée entre 2 g et 3 g par mole de sucre réducteur.

La quantité d'eau oxygénée est mise en oeuvre de  
10 façon simultanée avec l'AMS et en quantité sensiblement équimoléculaire. On utilisera donc généralement de 0,03 ml à 1,6 ml, préférentiellement de 0,3 ml à 1,2 ml et encore plus préférentiellement de 0,5 ml à 1 ml d'eau oxygénée à 110 volumes par kg de substrat à oxyder.

L'AMS et l'eau oxygénée ayant un rôle catalytique,  
15 on pourra également jouer sur leurs concentrations dans le milieu réactionnel pour adapter les vitesses d'oxydation aux performances mécaniques des réacteurs utilisés. Si l'on emploie par exemple un réacteur ne disposant que d'une  
20 faible puissance installée d'aération et d'agitation, on aura intérêt à n'employer que les doses les plus faibles du couple de catalyseurs.

Une manière préférée de procéder à la dégradation oxydative alcaline des sucres réducteurs selon le procédé de  
25 l'invention consiste à introduire ces sucres de façon progressive dans le milieu réactionnel.

Ainsi, à agitation, aération et température constantes, il est possible de maintenir la coloration rose de l'AMS en ajustant le débit d'introduction dans la  
30 solution d'alcali, du sucre réducteur. Un débit d'introduction trop élevé fera virer au rouge sombre l'AMS

tandis qu'un débit trop faible rendra le milieu incolore.

La Société Demanderesse a remarqué que le meilleur mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention consiste à introduire d'abord dans le réacteur sous forme de solution aqueuse une partie, généralement inférieure à 25%, de préférence inférieure à 15 %, et encore plus préférentiellement inférieure à 10 % du sucre réducteur ou du polymère que l'on envisage d'oxyder, puis d'aérer dans les conditions d'aération et d'agitation déterminées par l'expérience cette solution diluée de sucre ou de polymère. Il est commode de mettre à profit cette période de saturation du milieu en oxygène dissous pour amener à bonne température ce ''pied de cuve''. Passé le terme de cette période qui n'excède généralement pas une demi-heure, on préfère ajouter en une seule fois la dose d'alcali nécessaire à la réaction de dégradation oxydative du sucre réducteur ou du polymère que l'on prévoit de mettre en oeuvre, en calculant cette dose pour qu'elle corresponde à environ 2,3 moles d'anions hydroxyliques  $\text{OH}^-$  par mole de sucre réducteur. Cet alcali est calculé en léger excès de façon à conserver jusqu'au terme de la réaction une réserve d'alcalinité suffisante pour permettre la formation des énediols, intermédiaires de cette réaction d'oxydation. Cet alcali peut être aussi ajouté de façon continue ou par portions au cours de la réaction, mais on n'en perçoit pas bien l'utilité notamment dans le cas de l'oxydation de matières non polymériques.

De préférence l'AMS est introduit dans le réacteur en même temps que l'alcali et l'eau oxygénée. On préfère introduire cet AMS directement à l'état de poudre dans le réacteur.

Le milieu réactionnel prend alors immédiatement une coloration rouge sombre qui disparaît en quelques dizaines de secondes pour revenir au rose.

On démarre alors à ce moment, l'introduction  
5 continue ou par petites portions successives du reliquat de sucres réducteurs, reliquat qui peut représenter au moins 75 %, de préférence au moins 85 % et encore plus préférentiellement au moins 90 % du sucre réducteur ou du polymère que l'on envisage d'oxyder. Le débit auquel on  
10 ajoute ce reliquat de sucres réducteurs, qui peut se présenter indifféremment sous forme de solution concentrée ou de poudre, est ajusté pour être adapté aux performances d'agitation et d'aération du réacteur et est généralement tel que le substrat à oxyder soit introduit en totalité en  
15 1 à 10 heures, de préférence en 2 à 8 heures et de façon encore plus préférée en 3 à 6 heures.

Lorsque tout le substrat à oxyder a été introduit dans le réacteur et que la réaction a atteint un degré d'avancement suffisant tel qu'au moins 90 % des sucres  
20 réducteurs introduits ont été transformés en acide aldonique de rang immédiatement inférieur, on peut graduellement augmenter la température du milieu réactionnel pour achever au plus vite cette réaction, tout en veillant à maintenir cette coloration rose du milieu réactionnel. On met un terme  
25 à la réaction lorsque la teneur en sucres réducteurs est tombée sous une valeur suffisamment basse, inférieure à 1 % d'équivalent glucose dans la plupart des cas.

Selon ses destinations ou ses usages, le milieu réactionnel brut ainsi obtenu peut subir divers types de  
30 traitements ou de purification.

De façon quasi-générale, il convient d'en enlever

l'AMS. Ceci peut être réalisé de façon extrêmement simple par adsorption de ce catalyseur sur du noir végétal ou animal. La meilleure façon de procéder consiste à percoler le milieu réactionnel sur des colonnes de noir granulaire après avoir amené le pH de ce milieu réactionnel à une  
5 valeur de préférence inférieure à 7,0.

Si l'acide formique s'avère une gêne dans les produits obtenus par le procédé de l'invention, il est commode d'éliminer celui-ci en distillant le milieu  
10 réactionnel après avoir procédé à son acidification par un acide fort et éventuellement à la cristallisation et l'élimination du sel formé par cet acide fort et l'alcali utilisé lors de la réaction d'oxydation.

Une telle purification n'est cependant pas  
15 nécessaire lorsque l'on désire utiliser les aldonates ou les polymères-aldonates obtenus par le procédé de l'invention dans des applications telles que la détergence ou les modificateurs de fluidité ou de temps de prise pour bétons, mortiers et ciments.

Cette purification, consistant surtout à enlever  
20 l'acide formique, peut être nécessaire dans la mesure où l'on envisage de procéder à l'hydrogénation des acides aldoniques obtenus afin d'obtenir les polyols correspondants. Ceci peut être par exemple le cas du xylitol que l'on peut obtenir par hydrogénation de la lactone de  
25 l'acide xylonique, cet acide pouvant être produit dans des conditions de pureté et d'économie sans égales par le procédé de l'invention en oxydant le L sorbose.

Les exemples qui suivent ont pour objet d'illustrer  
30 et de mieux faire comprendre l'invention. Ils ne sauraient être limitatifs, en particulier pour ce qui concerne les

conditions d'aération ou d'agitation des réacteurs permettant de mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

En particulier, la géométrie et la taille des réacteurs utilisés ont une grande influence sur les invariants de similitude constitués notamment par le nombre  
5 de REYNOLDS, et donc sur les capacités des appareillages à transférer dans le milieu liquide l'oxygène nécessaire au procédé de l'invention.

10

Exemple 1 :

**Oxydation d'un monomère : le glucose.**

Dans un fermenteur à cuve de verre, de marque BIOLAFITTE, d'une contenance utile de 15 litres, on  
15 introduit 7 litres d'eau et 338,60 grammes de dextrose monohydrate (soit 1,71 mole de glucose). On aère cette solution avec un débit d'air correspondant à 20 litres par minute et avec une agitation de 650 tours/minute tout en portant sa température à 40°C.

20 On prépare extemporanément une solution de glucose à 50 % de matières sèches, préparée à l'aide de 1443,40 grammes de dextrose monohydrate et de 1181 grammes d'eau, contenant dont 7,29 moles de glucose, ainsi qu'une solution concentrée de soude à 50 % formulée à partir de 840 g de  
25 soude sèche et de 840 g d'eau, soit 21 moles de soude.

On pèse 24 g d'anthraquinone 2-sulfonate de sodium et on prépare 7,56 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 110 volumes (30 % en concentration).

30 Au temps t=0, correspondant à une aération depuis 30 minutes environ de la solution glucosée contenue dans le fermenteur, on ajoute simultanément la solution concentrée

de soude, l'antraquinone et l'eau oxygénée dans le fermenteur.

Le milieu réactionnel prend alors immédiatement une coloration rouge sombre caractéristique de la forme réduite  
5 de l'AMS :  $\text{AMS (OH)}_2$ . Cette couleur disparaît pratiquement immédiatement en portant l'agitation à la vitesse de 800 tours par minute et le milieu réactionnel devient incolore, caractérisant la forme oxydée de l'AMS :  $\text{AMSO}_2$ .

On ramène aussitôt une coloration rose du milieu en  
10 abaissant la vitesse d'agitation à 415 tours par minute, puis on introduit de façon continue la solution concentrée à 50 % de glucose dans le réacteur.

On veille dès lors à assurer en permanence jusqu'à  
15 la fin de la réaction une coloration rose du milieu réactionnel en ajustant en permanence à la valeur idoine la vitesse d'agitation.

Lorsque la teneur en sucres réducteurs du milieu  
réactionnel est tombée à une valeur voisine de 10 g/litre, ce qui se produit après 180 minutes, on augmente  
20 progressivement la température jusqu'à 60°C.

Pour plus de commodité, on a reporté dans le tableau  
suivant, en fonction du temps, les valeurs des températures et des vitesses d'agitation employées dans la réalisation de  
cet exemple. On a également indiqué dans ce tableau le débit  
25 approximatif d'introduction de la solution concentrée de glucose dans le fermenteur :

TABLEAU 1

	temps en minute	température °C.	agitation (tours/mn)	débit de la solution de glucose ml/mn
5				
-----				
	0	38,7	415	10,1
	5	38,7	415	10,1
	14	39,1	420	10,1
10	20	39,7	430	10,1
	30	40	445	10,1
	40	40	465	10,1
	41	40		13,3
	45	40	475	13,3
15	70	40	475	13,3
	74	40	500	13,3
	79	40	520	13,3
	170	40	590	fin de l'addition
	180	45	725	
20	188	45	775	
		50	890	
		50	855	
		50	835	
	212	50	800	
25	216	50	765	
	219	50	735	
	220	50	695	
	225	50	630	
	229	50	595	
30	234	50	550	
	250	50	445	
	255	50	430	
	257	50	405	
	265	50	380	
35	280	50	335	
	290		300	
	310	55	500	
	312	60	350	
	320	60	250	
40	355	60	220	

Dans cet exemple, où le rapport alcali/sucre était établi à 21/9 moles soit 2,33 moles d'anions hydroxyliques

par mole de sucre réducteur mis en oeuvre, et où le sucre mis en oeuvre en début de réaction représentait 19 % de la quantité totale soumise à oxydation, on est parvenu à oxyder le glucose en acide arabinonique avec un rendement molaire de 84,7 %.

On a obtenu seulement 2 % du rendement molaire en acide glycérique et 6,4 % du rendement molaire en acide glycolique.

A titre d'exemple comparatif, on notera que VUORINEN et coll. (Stärke, 43 Nr 5, s. 194-198), procédant à l'oxydation du glucose sans méthanol, ont dû employer une pression d'oxygène pur de 26 bars pour obtenir un rendement d'acide arabinonique de 78 % seulement avec respectivement 3,5 % et 6,5 % d'impuretés constituées par les acides glycérique et glycolique.

Dans l'exemple présent, au temps  $t = 280$  mn, la concentration en sucres réducteurs du milieu réactionnel s'élevait à 3,4 g/l, elle n'était plus que de 0,5 g/l au temps  $t = 355$  mn quand on a mis un terme à la réaction, ce qui représente environ respectivement 2,2 % et 0,32 % de sucres réducteurs résiduels par rapport au glucose mis en oeuvre, sachant que le volume réactionnel total en fin d'oxydation était de 10,5 litres.

Au terme de la réaction, on a neutralisé à l'aide de 40 ml d'acide sulfurique concentré ce milieu réactionnel pour atteindre un pH de 5,80. La solution obtenue prend alors une coloration verte.

Le milieu ainsi neutralisé est alors percolé sur une colonne de noir granulaire ce qui le rend parfaitement incolore et en élimine l'AMS.

Une simple concentration à une matière sèche

supérieure à 30 % permet de cristalliser l'arabinonate de sodium.

La déshydratation complète de ce milieu réactionnel ainsi purifié permet d'en obtenir une poudre utilisable  
5 comme 'co-builder' dans les formulations lessivielles. Sa très faible teneur en sucres réducteurs résiduels n'entraîne aucune coloration des formules au cours du temps...

Exemple 2 :

10 **Oxydation d'un polymère : le sirop de glucose.**

Dans le même matériel que celui décrit à l'exemple 1, on introduit 9,190 litres d'eau et 481 g d'une solution aqueuse d'un sirop de glucose à 37 DE constituée par 1532,6 g de ce sirop de glucose d'une matière sèche de  
15 78,5 % et de 873,7 g d'eau. On aère cette solution durant 30 minutes avec un débit d'air fixé à 20 l/mn et sous une agitation de 650 tours/minute tout en portant sa température à 40°C.

De façon extemporanée, on prépare une solution de  
20 soude à 50 % formulée avec 217,6 g de soude et autant d'eau.

Au temps  $t=0$  correspondant à une aération depuis 30 minutes de la solution de sirop de glucose, on ajoute dans le fermenteur, de façon simultanée, la solution de soude, 6,6 g d'AMS et 2,2 cm<sup>3</sup> d'eau oxygénée à 110 volumes.

25 Le milieu réactionnel prend alors immédiatement une coloration rouge sang durant quelques secondes puis se décolore.

On baisse alors l'agitation à la vitesse de 400 tours/minute pour amener une coloration rose au milieu  
30 réactionnel.

Après dix minutes de réaction, on introduit le reste

de la solution de glucose à un débit tel que cette addition se fasse en 3 heures.

Pendant tout le cours de la réaction, on ajuste en permanence la vitesse d'agitation pour maintenir la coloration rose du milieu.

Après 3 heures et 20 minutes de réaction, on augmente la température du milieu réactionnel à 50°C et après cinq heures de réaction, on l'augmente à 60°C. Enfin, on arrête la réaction au terme de 6 heures 40 minutes. La teneur en sucres réducteurs du milieu réactionnel est alors tombée à 0,36 g/100 g de matières sèches de sirop de glucose.

Dans cet exemple où le rapport molaire alcali/sucre réducteur était établi à 2,2, on est parvenu à oxyder tout le sirop de glucose en arabinonate et dextrine-arabinonate en conservant le degré de polymérisation du sirop de glucose soumis à oxydation, c'est à dire sans qu'apparaisse de façon décelable une hydrolyse des liaisons osidiques. Ce produit nouveau est obtenu de façon complètement reproductible et ne se colore pas, même placé en milieu fortement alcalin.

### Exemple 3 :

#### **Oxydation d'un cétose : le sorbose.**

On a procédé à l'oxydation du L-sorbose en introduisant dans le réacteur utilisé aux exemples précédents 7470 g d'eau que l'on a aérée durant 30 minutes à 25°C.

On y a ensuite ajouté 768 g d'une solution aqueuse de soude à 50 % (9,6 moles), 4 cm<sup>3</sup> d'eau oxygéné à 110 volumes et 12 g d'AMS.

On a enfin ajouté au contenu de ce réacteur 1440 g

d'une solution de sorbose à 50 % (4 moles). Le rapport molaire soude/sucre était donc de 2,4. Cette solution de sorbose a été ajoutée au débit de 6 g/mn. La totalité du sucre a donc été introduite en 4 heures au terme desquelles  
5 on a augmenté la température à 50°C. La réaction a été arrêtée après 8 heures. Durant tout ce temps, le réacteur avait été aéré avec un débit d'air de 20 litres/mn et on a fait varier l'agitation entre 800 et 190 tours/minute de façon à toujours observer une coloration rose du milieu.

10 On a obtenu au terme de la réaction une teneur en sucres réducteurs résiduels de 0,17 % et on a observé un rendement en xylonate de sodium de 75 % molaire.

Exemple 4 :

15 **Oxydation d'un hydrolysats d'amidon modifié : un amidon carboxyméthylé.**

On a procédé à l'hydrolyse enzymatique d'un amidon de blé carboxyméthylé d'un degré de substitution de 0,22 à l'aide de 1 % d'alpha-amylase TERMAMYL 120 LS commercialisée  
20 par la société NOVO jusqu'à l'obtention d'un dextrose équivalent de 25,6.

Après filtration et décoloration de ce sirop selon des procédés classiques, on a procédé à son oxydation dans le même matériel que celui décrit à l'exemple 1.

25 Après avoir aéré et porté à 40°C, 5124 g d'eau dans le réacteur, on y a ajouté 768 g d'une solution aqueuse de soude à 50 % (9,6 moles) ainsi que 12 g d'AMS et 4 cm<sup>3</sup> d'eau oxygéné à 110 volumes. On a ensuite introduit au débit de 13,7 ml/mn, 4320 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse à 50 % de  
30 l'hydrolysats d'amidon carboxyméthylé contenant 2808 g sec de ce produit à 25,6 DE (soit 4 moles de sucres réducteurs

exprimés en glucose).

Tout au long de la réaction qui a duré dix heures, on a veillé à maintenir la coloration du milieu.

5 En fin de réaction, on observait une teneur en sucres réducteurs résiduels de 0,1 % et aucune modification du degré de polymérisation moyen de l'hydrolysate d'amidon.

Après rectification du pH à 6,0 puis purification sur colonne de noir granulaire pour en enlever l'AMS et enfin atomisation du produit, on a utilisé celui-ci en  
10 substitution des polyacrylates dans une formule lessivienne en substituant 1 partie de polyacrylates par 2 parties du nouvel hydrolysate d'amidon carboxyméthylé et oxydé selon l'invention.

Non seulement, les poudres obtenues ne colorent pas  
15 au stockage, mais elles font montre de qualités lessiviennes très intéressantes puisqu'après avoir effectué 25 lavages consécutifs d'échantillons de tissus de coton et de coton/polyester, les indices de blancheur obtenus s'avèrent supérieurs au témoin polyacrylate.

20 En outre, le taux d'incrustations organiques des tissus s'avère significativement inférieur.

## REVENDICATIONS

1 - Procédé de dégradation oxydative alcaline d'un ose, d'un ulose, de leurs polymères ou de leurs mélanges, en solution aqueuse et en présence d'un couple rédox constitué par un mélange d'acide-2-anthraquinone monosulfonique et de peroxyde d'hydrogène, caractérisé par le fait que le gaz oxydant est de l'air et que cet air est brassé et introduit dans le milieu réactionnel dans des conditions d'agitation et à un débit tels que la saturation en oxygène dissous du milieu réactionnel conduise à l'obtention d'une coloration rose de ce milieu réactionnel.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est mis en oeuvre avec des quantités d'alcali inférieures à trois moles d'anions hydroxyliques  $\text{OH}^-$  par mole de sucre réducteur mis en oeuvre.

3 - Procédé selon les revendications 1 ou 2, caractérisé par le fait que les quantités d'alcali sont comprises entre 2,05 et 2,5 et de préférence entre 2,2 et 2,4 moles d'alcali par mole de sucre réducteur mis en oeuvre.

4 - Procédé selon les revendications 1, 2 ou 3, caractérisé par le fait qu'il est conduit à une température comprise entre 10 et 80°C, de préférence comprise entre 20 et 70°C, et encore plus préférentiellement entre 25 et 60°C.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la dégradation oxydative alcaline est initiée en présence de faibles quantités de sucres réducteurs puis poursuivie en introduisant ceux-ci dans le réacteur de façon continue ou par fractions successives, sous forme de poudre ou de sirops

concentrés, au fur et à mesure de leur disparition et de leur transformation en acide aldonique de rang immédiatement inférieur.

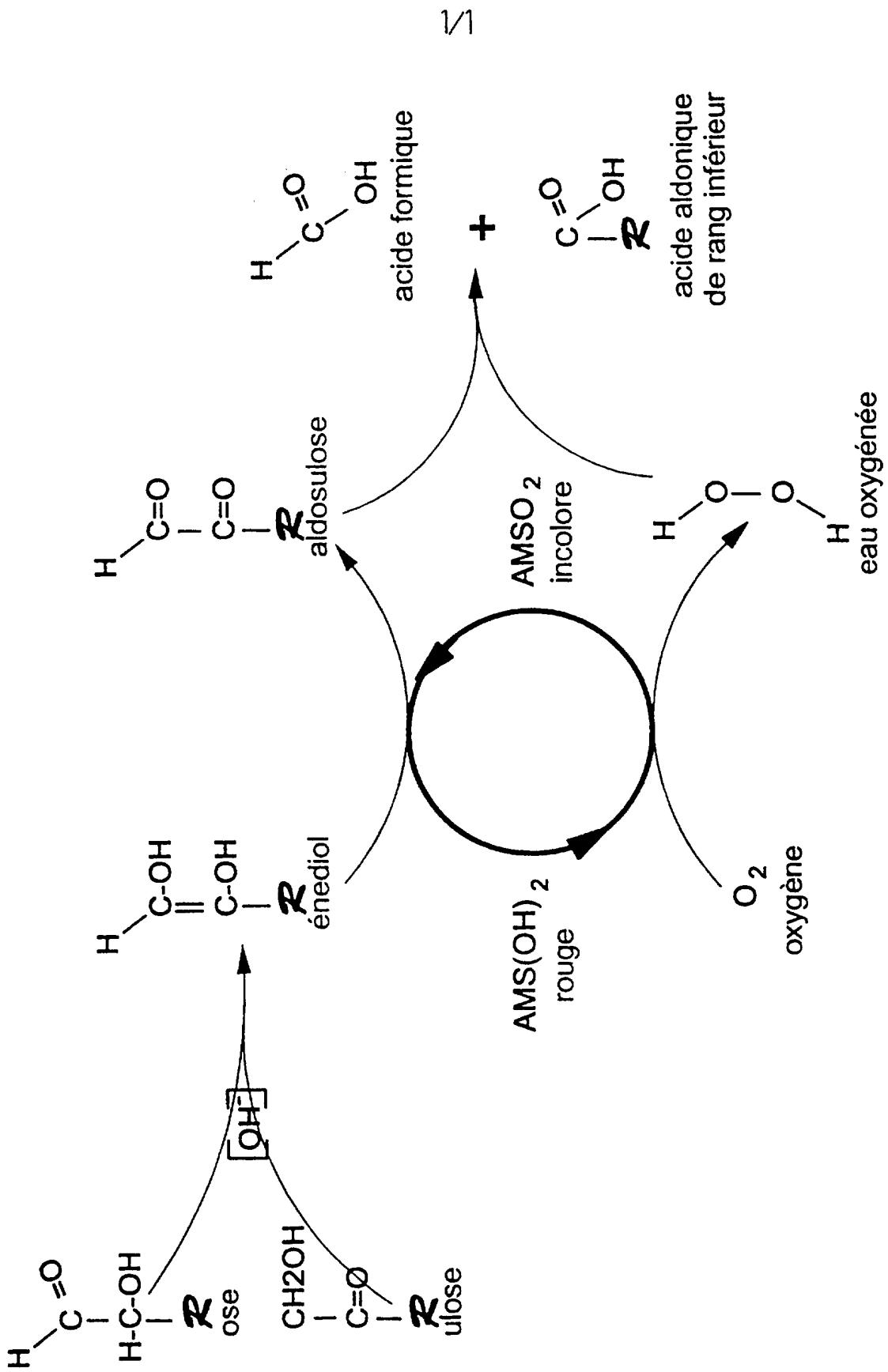
6 - Procédé selon l'une quelconque des  
5 revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'acide-2-anthraquinone monosulfonique est mis en oeuvre à une concentration représentant de 0,1 g à 5 g par mole de sucre réducteur mise en oeuvre et exprimée sous forme d'équivalent glucose, de préférence de 1 g à 4 g par mole de  
10 sucre réducteur, et plus préférentiellement encore de 2 g à 3 g par mole de sucre réducteur.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'eau oxygénée est mise en oeuvre de façon simultanée avec  
15 l'acide-2-anthraquinone monosulfonique et en quantité sensiblement équimoléculaire.

8 - Dérivés acides de polysaccharides, caractérisés par le fait que leur glucide terminal est un acide aldonique comportant un atome de carbone de moins que le glucide  
20 réducteur qui lui a donné naissance et qu'ils contiennent moins de 1 %, et de préférence moins de 0,5 %, de sucres réducteurs résiduels.

9 - Dérivés acides de polysaccharides selon la revendication 8, caractérisés par le fait que les  
25 polysaccharides sont constitués par un hydrolysate d'amidon natif ou modifié.

10 - Dérivés acides de polysaccharides selon la revendication 9, caractérisés par le fait que le polysaccharide oxydé est un hydrolysate d'amidon  
30 carboxyméthylé.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 95/01598

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08B31/18 C07C51/31 C07C59/105 C07H15/04				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08B C07C C07H				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
E	FR,A,2 722 200 (ROQUETTE FRERES SOCIETE ANONYME) 12 January 1996 see the whole document ---	1-10		
A	CARBOHYDRATE RESEARCH, vol. 116, 1983, AMSTERDAM, pages 61-69, XP002008715 T. VUORINEN: "Alkali-catalyzed oxidation of d-glucose with sodium 2-anthraquinonesulfonate in ethanol-water solutions" see page 68, line 24 - line 31 --- -/--	1		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>				
* Special categories of cited documents :				
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                      'E' earlier document but published on or after the international filing date                      'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)                      'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                      'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;">                     'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                      'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                      'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.                      '&amp;' document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>			'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance 'E' earlier document but published on or after the international filing date 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center;">18 July 1996</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center;">29.07.96</p>			
Name and mailing address of the ISA 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	Authorized officer  <p style="text-align: center;">Mazet, J-F</p>			

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCI/FR 95/01598

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CARBOHYDRATE RESEARCH, vol. 214, 1991, AMSTERDAM NL, pages 71-85, XP002008554 H. E. J. HENDRIKS ET AL.: "The alkaline anthraquinone-2-sulfonate-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -catalyzed oxidative degradation of lactose: An improved Spengler-Pfannenstiel oxidation" cited in the application see abstract ---	1
A	LU,A,60 925 (LYCKEBY STÄRKELSEFÖRÄDLING AB) 16 July 1970 see page 8 - page 11 see claims ---	8-10
A	EP,A,0 232 202 (ROQUETTE FRÈRES) 12 August 1987 cited in the application see page 12 - page 15; example 6; table IV -----	8,9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No <b>PCT/FR 95/01598</b>
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2722200	12-01-96	NONE	
LU-A-60925	16-07-70	SE-B- 381877	22-12-75
		SE-B- 376427	26-05-75
		SE-B- 376243	12-05-75
		BE-A- 750581	03-11-70
		CA-A- 964216	11-03-75
		CH-A- 556808	13-12-74
		DE-A- 2023944	11-03-71
		FR-A- 2060503	18-06-71
		GB-A- 1299646	13-12-72
		NL-A- 7007194	23-11-70
EP-A-0232202	12-08-87	FR-A- 2597473	23-10-87
		CA-A- 1284496	28-05-91
		DE-A- 3773009	24-10-91
		JP-A- 62247837	28-10-87
		US-A- 4985553	15-01-91

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De le Internationale No  
PCT/FR 95/01598

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 C08B31/18 C07C51/31 C07C59/105 C07H15/04		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08B C07C C07H		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
E	FR,A,2 722 200 (ROQUETTE FRERES SOCIETE ANONYME) 12 Janvier 1996 voir le document en entier ---	1-10
A	CARBOHYDRATE RESEARCH, vol. 116, 1983, AMSTERDAM, pages 61-69, XP002008715 T. VUORINEN: "Alkali-catalyzed oxidation of d-glucose with sodium 2-anthraquinonesulfonate in ethanol-water solutions" voir page 68, ligne 24 - ligne 31 --- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  18 Juillet 1996		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  29.07.96
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Mazet, J-F

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CARBOHYDRATE RESEARCH, vol. 214, 1991, AMSTERDAM NL, pages 71-85, XP002008554 H. E. J. HENDRIKS ET AL.: "The alkaline anthraquinone-2-sulfonate-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -catalyzed oxidative degradation of lactose: An improved Spengler-Pfannenstiel oxidation" cité dans la demande voir abrégé ---	1
A	LU,A,60 925 (LYCKEBY STÄRKELSEFÖRÄDLING AB) 16 Juillet 1970 voir page 8 - page 11 voir revendications ---	8-10
A	EP,A,0 232 202 (ROQUETTE FRÈRES) 12 Août 1987 cité dans la demande voir page 12 - page 15; exemple 6; tableau IV -----	8,9

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D de Internationale No

PCT/FR 95/01598

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2722200	12-01-96	AUCUN	
-----			
LU-A-60925	16-07-70	SE-B- 381877	22-12-75
		SE-B- 376427	26-05-75
		SE-B- 376243	12-05-75
		BE-A- 750581	03-11-70
		CA-A- 964216	11-03-75
		CH-A- 556808	13-12-74
		DE-A- 2023944	11-03-71
		FR-A- 2060503	18-06-71
		GB-A- 1299646	13-12-72
		NL-A- 7007194	23-11-70
-----			
EP-A-0232202	12-08-87	FR-A- 2597473	23-10-87
		CA-A- 1284496	28-05-91
		DE-A- 3773009	24-10-91
		JP-A- 62247837	28-10-87
		US-A- 4985553	15-01-91
-----			