(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 327 754**

(51) Int. Cl.:
C13K 1/06 (2006.01)
C08B 30/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **05701720 .4**
(96) Fecha de presentación : **04.01.2005**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1704259**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.2006**

(54) Título: **Procedimiento de despolimerización.**

(30) Prioridad: **05.01.2004 FI 20040005**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.11.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.11.2009

(73) Titular/es: **Kemira Oyj**
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI

(72) Inventor/es: **Myllymäki, Vesa y**
Aksela, Reijo

(74) Agente: **Sugrañes Moliné, Pedro**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de despolimerización.

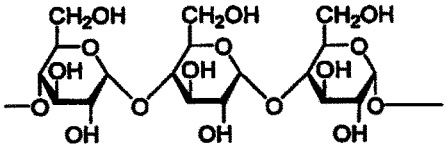
Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para despolimerizar almidón.

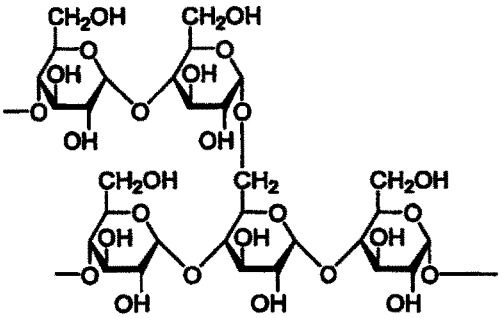
Antecedentes de la técnica

Almidón

A diferencia de otros carbohidratos y polímeros comestibles, el almidón se presenta en forma de partículas discretas denominadas gránulos de almidón. Estos generalmente están compuestos de dos tipos de molécula, la amilosa y la amilopectina. La amilosa es un (1,4)-α-D-glucano lineal, mientras que la amilopectina es una estructura ramificada arbustiva que contiene tanto enlaces (1,4)-α-D entre residuos de D-glucosa como puntos de ramificación (1,6)-α-D (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A25, 1994, páginas 1 a 18). Las fórmulas siguientes ilustran estructuras representativas de la amilosa y de la amilopectina.



Estructura representativa de la amilosa lineal



Estructura representativa de la amilopectina, que incluye un punto de ramificación (1,6)-a

Los almidones normales contienen aproximadamente 75% de moléculas de amilopectina, consistiendo el resto de amilosa. La amilopectina es una molécula muy grande, con masas moleculares comprendidas entre uno y varios millones. La amilosa de estructura lineal es considerablemente más pequeña y las masas moleculares habitualmente se encuentran comprendidas entre 5.000 y 200.000.

Los almidones comerciales se obtienen a partir de semillas, particularmente del maíz, trigo, arroz, fécula de arruruz, sagú y patata. Especialmente en Escandinavia también se utiliza cebada como fuente nativa de almidón. Entre dichos almidones, los gránulos varían en diámetro entre 1 y 100 μm. El almidón del arroz presenta los gránulos más pequeños (3 a 9 μm) y el tamaño del almidón de la patata se encuentra comprendido entre 15 y 100 μm y de los gránulos del almidón del maíz, entre 5 y 26 μm, con un diámetro medio de 15 μm. Además, los gránulos del almidón del trigo típicamente presentan un tamaño de entre 3 y 35 μm, y el almidón correspondiente de la cebada presenta un tamaño de entre 5 y 35 μm (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4a edición, vol. 22, páginas 669 a 719, 1997, y Ketola, H., Andersson, T., Papermaking Chemistry, libro 4, páginas 269 a 274, 1999).

Debido a las masas moleculares extremadamente altas, así como a la composición química tanto de la amilosa como especialmente de la amilopectina arbustiva, estos polisacáridos ramificados son prácticamente insolubles en todos los solventes excepto el agua. En agua, los gránulos del almidón deben cocinarse para que liberen las moléculas solubles en agua. En general no forman soluciones verdaderas en agua debido a sus tamaños moleculares e interacciones intermoleculares; por el contrario forman dispersiones moleculares. La mayoría de derivados del almidón pueden prepararse a partir de cualquier almidón nativo aunque, debido a su solubilidad y tamaño molecular, se producen principalmente a partir de almidón de la patata y, en Estados Unidos, a partir de almidón de maíz ceroso.

Por encima de una temperatura determinada, característica de cada tipo de almidón y conocida como temperatura de gelatinización, los granos de almidón se rompen y forman un gel. La viscosidad se incrementa hasta un máximo y

después se reduce asintóticamente hasta un valor limitante, a medida que las moléculas de polímero solubilizado en agua se dispersan. La solubilización completa de las moléculas individuales de un grano de almidón únicamente se produce a más de 100ºC (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A26, páginas 246 a 248, 1995).

El efecto del tratamiento térmico sobre los almidones depende fuertemente de si se produce en exceso de agua, en condiciones de agua limitante, bajo presión o en cocción por extrusión. En exceso de agua, aparentemente el hinchado del almidón es un proceso de dos etapas que consiste de un hinchado inicial de los gránulos, seguido de la disolución de los mismos. Ambas etapas son irreversibles. En condiciones de agua limitante, se han interpretado las respuestas térmicas como debidas a la fusión de las micelas del almidón. En el caso de que se aplique cocción por extrusión, los gránulos de almidón se separan físicamente, permitiendo de esta manera una penetración más rápida del agua en los gránulos. En contraste con la gelatinización normal, la fragmentación del almidón (dextrinización) aparentemente es la reacción predominante durante la extrusión (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4a edición, vol. 22, páginas 699 a 719, 1997).

Despolimerización del almidón

La despolimerización puede conseguirse mediante hidrólisis ácida, conversión enzimática, termomecánica o termoquímica o mediante piroconversión.

El almidón modificado por un ácido en la actualidad se prepara mediante calentamiento de una suspensión de almidón con un contenido de sólidos de 36% a 40% a una temperatura de entre 40ºC y 60ºC (inferior a la temperatura de gelatinización del almidón) con ácido hidroclórico o ácido sulfúrico (pH<3) durante 1 a 30 horas. Tras alcanzar el grado deseado de hidrólisis, se neutraliza el ácido y se separa por filtración el almidón modificado granular, se lava y se seca (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A25, página 13, 1994, y Ketola, H., Andersson, T., Papermaking Chemistry, libro 4, páginas 269 a 274, 1999).

El almidón modificado por un ácido o desleído por ebullición presenta una masa molecular considerablemente inferior a la del almidón nativo. Por ejemplo, el grado de despolimerización (DP) del almidón de patata, que inicialmente es 1.630, cae a 990 tras un tratamiento de 4 horas con HCl 0,2 N a 45ºC. El tratamiento ácido a temperaturas inferiores a la de gelatinización inicialmente ataca las regiones amorfas del gránulo, aunque dejando las regiones cristalinas relativamente no afectadas. Por ejemplo, en la modificación del almidón del maíz, la amilopectina se despolimeriza más extensivamente que la amilosa (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 4a edición, vol. 22, páginas 699 a 719, 1997).

En la conversión enzimática, el almidón se trata con, por ejemplo, α-amilasa a 80ºC. La conversión depende de varios factores que afectan a la actividad enzimática. La actividad enzimática debe destruirse al conseguir el producto de hidrólisis apropiado. En caso contrario, continuará la conversión del almidón. La mera conversión termomecánica a una temperatura de entre 150ºC y 170ºC únicamente resultará en una hidrólisis suave, mientras que la conversión termoquímica en la que la cocción a una temperatura de entre 120ºC y 150ºC se asiste con un ácido o con un oxidante, resulta en una hidrólisis más potente del almidón.

Los ejemplos anteriores únicamente han descrito la despolimerización parcial destinada mayoritariamente a la modificación reológica del almidón. La hidrólisis también puede resultar en azúcares monoméricos u oligoméricos. En los Estados Unidos el combustible etanol en la actualidad se deriva prácticamente en su totalidad del almidón (un biopolímero de la glucosa) contenida en el maíz. La capacidad de producir comercialmente azúcares a partir de almidón es el resultado de uno de los ejemplos más tempranos de tecnología industrial moderna de enzimas: la producción y utilización de α-amilasas, glucoamilasas y glucosa isomerasa en el procesamiento del almidón.

Amilopectina pura

Recientemente, las plantas genéticamente modificadas han podido producir un almidón formado por amilopectina pura. Las propiedades de la amilopectina pura y los derivados químicos de la misma se prevé que resulten diferentes y notablemente mejores en comparación con las de los derivados químicos del almidón comercializados actualmente, por ejemplo para las industrias papelera y alimentaria.

Líquidos iónicos

En la literatura se conocen muchos sinónimos que se utilizan para los líquidos iónicos. Hasta hoy, la expresión probablemente más ampliamente utilizada para los compuestos iónicos en el estado líquido es "sales fundidas". Sin embargo, existe una diferencia entre las sales fundidas y los líquidos iónicos. Los líquidos iónicos son sales en estado líquido aproximadamente a temperatura ambiente (típicamente entre -100ºC y 200ºC, aunque puede exceder incluso 300ºC) (Wasserchеid, P., Welton, T., Ionic Liquids in Synthesis, WILEY-VCH, páginas 1 a 6, 41 a 55 y 68 a 81, 2003). Por lo tanto, el término RTIL (líquidos iónicos a temperatura ambiente) se aplica comúnmente a estos solventes.

Los RTILs son no inflamables, no volátiles y presentan estabilidades térmicas elevadas. Típicamente estos solventes son sales orgánicas o mezclas que consisten de por lo menos un componente orgánico. Mediante la modificación de la naturaleza de los iones presentes en un RTIL resulta posible modificar las propiedades resultantes de los RTILs. La lipofilicidad de un líquido iónico o de un RTIL resulta fácilmente modificada con el grado de sustitución catiónica.

De manera similar, la miscibilidad con agua y con otros solventes próticos puede ajustarse entre la miscibilidad total y la inmisicibilidad prácticamente total mediante la modificación de la sustitución aniónica.

Todas dichas variaciones en los cationes y aniones pueden producir un abanico muy grande de líquidos iónicos, permitiendo el ajuste fino para aplicaciones específicas. Además, los RTILs son relativamente económicos y fáciles de fabricar. También pueden reutilizarse tras la regeneración.

Microondas

Es conocido a partir de la literatura reciente referida a la síntesis orgánica que los tiempos de reacción de las reacciones orgánicas se reducen notablemente al introducir en el sistema la energía necesaria para que se produzca la reacción mediante la utilización de irradiación de microondas. La frecuencia utilizada comúnmente para la energía de microondas es 2,45 GHz.

Existe una literatura amplia y en constante crecimiento disponible en el área de la utilización de técnicas de microondas en la síntesis orgánica. Un ejemplo de un artículo-resumen corto sobre este tema fue publicado por Mingos en 1994 (D. Michael P. Mingos, "Microwaves in chemical synthesis", en: Chemistry and Industry, 1 de agosto de 1994, páginas 596 a 599). Loupy *et al*. han publicado recientemente una revisión referente a la catálisis heterogénea bajo irradiación de microondas (Loupy, A., Petit, A., Hamelin, J., Texier-Boullet, F., Jachault, P., Mathe, D., "New solvent-free organic synthesis using focused microwave", en: Synthesis, páginas 1213 a 1234, 1998). Otro artículo representativo del área ha sido publicado por Strass, en forma de artículo invitado de revisión (C.R. Strauss, "A combinatorial approach to the development of Environmentally Benign Organic Chemical Preparations", Aust. J. Chem. 52:83-96, 1999).

Descripción resumida de la invención

Es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la despolimerización selectiva o cuantitativa del almidón, procedimiento que consigue además el ajuste fino del peso molecular de los compuestos del almidón.

La presente invención se basa en el inesperado descubrimiento de que el almidón disuelto en un líquido iónico puede ser despolimerizado, incluso sin ningún catalizador ácido o básico o enzima. Dependiendo de la temperatura y tiempo de agitación, el procedimiento consigue una despolimerización eficiente, suave, medioambientalmente benigna y principalmente económica de amilosa, selectivamente, o de tanto amilosa como amilopectina, rindiendo amilopectina pura y azúcares en el primer caso y únicamente azúcares en el segundo caso.

La amilopectina conservada durante la despolimerización selectiva de la amilosa puede precipitarse eficiente y económicamente de la solución de líquido iónico mediante la adición de un no solvente para el producto. Además, los azúcares (maltosa, maltotriosa, maltotetrosa, etc.) obtenidos a partir de la despolimerización parcial o cuantitativa del almidón pueden separarse eficiente y económicamente del medio de despolimerización mediante la adición de un no solvente para los productos o mediante la extracción con un no solvente apropiado para el solvente del líquido iónico.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos adjuntos, la fig. 1 muestra un espectro obtenido mediante análisis de GPC del almidón nativo, y las figs. 2a, 2b y 2c muestran los espectros obtenidos mediante análisis de GPC de muestras de almidón disueltas y calentadas durante diversos periodos de tiempo a diferentes temperaturas en un líquido iónico (BMIMCI).

Descripción detallada de la invención

Según la invención se proporciona un procedimiento para la despolimerización del almidón, comprendiendo dicho procedimiento mezclar un material de almidón con un solvente líquido iónico para disolver el almidón, y después tratar el almidón disuelto mediante agitación a una temperatura y durante un periodo de tiempo que resulte en la despolimerización del almidón en los productos de despolimerización deseados. A continuación, los productos de despolimerización deseados pueden separarse de la solución.

El material de almidón puede ser cualquier material de almidón no tratado o tratado, tal como almidón nativo o almidón parcialmente hidrolizado. El almidón puede derivarse de, por ejemplo, maíz, trigo, arroz, fécula de arruruz, sagú, patata o cebada.

La despolimerización preferentemente se lleva a cabo sin un catalizador ácido o básico o sin un enzima. Sin embargo, también resulta posible asistir a la despolimerización con un catalizador ácido o básico o con un enzima.

La disolución y la despolimerización del almidón puede asistirse mediante la aplicación de irradiación de microondas y/o presión.

La presión preferentemente es, como máximo, 2,0 MPa y, más preferentemente, 1,5 MPa y 2,0 MPa.

La disolución del almidón puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 0ºC y 250ºC, preferentemente a una temperatura comprendida entre 10ºC y 170ºC, tal como entre 20ºC y 130ºC. Si se aplica irradiación de microondas, el calentamiento puede llevarse a cabo mediante esta irradiación. La solución se agita hasta obtener la disolución completa.

La temperatura de despolimerización preferentemente es de por lo menos 70ºC, más preferentemente de por lo menos 80ºC. La temperatura de despolimerización puede encontrarse comprendida entre 70ºC y 210ºC, preferentemente entre 80ºC y 170ºC. El tiempo de despolimerización preferentemente es de por lo menos 30 minutos. El tiempo de despolimerización puede encontrarse comprendido entre 5 minutos y 10 horas.

Según una realización de la presente invención, el almidón se despolimeriza selectivamente de manera que la amilosa del almidón se despolimeriza formando azúcares y la amilopectina del almidón se conserva esencialmente sin modificación.

Según otra realización de la presente invención, el almidón se despolimeriza cuantitativamente de manera que tanto la amilosa como la amilopectina del almidón se despolimerizan formando azúcares.

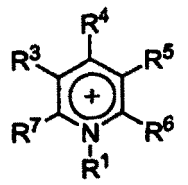
Para la disolución no resultan necesarios solventes orgánicos auxiliares o cosolventes, tales como bases nitrogenadas, por ejemplo piridina.

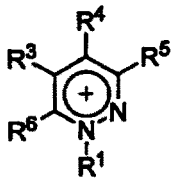
La disolución y la despolimerización se llevan a cabo en ausencia sustancial de agua. La expresión “en ausencia sustancial de agua” se refiere a que el agua se encuentra presente en una proporción no superior a un porcentaje en peso reducido. Preferentemente el contenido de agua es inferior a 1 por ciento en peso.

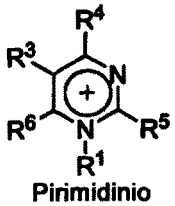
El almidón puede encontrarse presente en la solución en una cantidad de entre aproximadamente 1% y aproximadamente 35% en peso de la solución. Preferentemente la cantidad se encuentra comprendida entre aproximadamente 10% y aproximadamente 20% en peso.

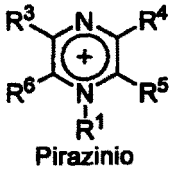
El solvente del líquido iónico se funde a una temperatura comprendida entre -100ºC y 200ºC, preferentemente a una temperatura inferior a 170ºC, y más preferentemente a una temperatura comprendida entre -50ºC y 120ºC.

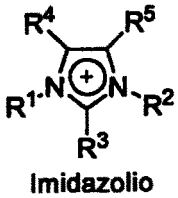
El catión del solvente líquido iónico preferentemente es un anillo heterocíclico de cinco o seis elementos opcionalmente fusionado con un anillo de benceno y que comprende como heteroátomos un átomo o más de nitrógeno, oxígeno o azufre. El anillo heterocíclico puede ser aromático o saturado. El catión puede ser uno de los siguientes:

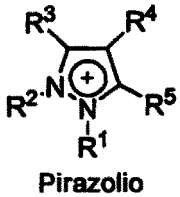

Piridinio

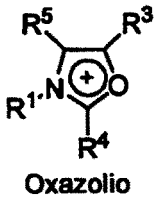

Piridazinio

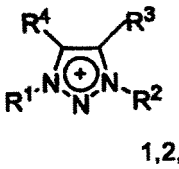
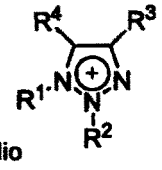

Pirimidinio

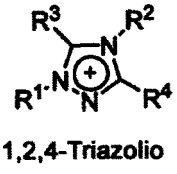

Pirazinio

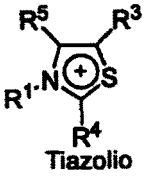

Imidazolio

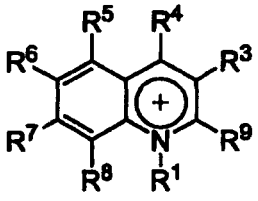

Pirazolio


Oxazolio

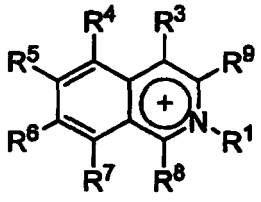


1,2,3-Triazolio


1,2,4-Triazolio

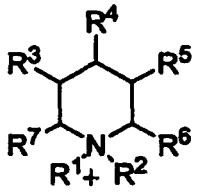

Tiazolio



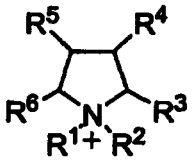
Quinolinio



Isoquinolinio



Piperidinio



Pirrolidinio

en los que R^1 y R^2 son, independientemente, un grupo alquilo C_1-C_6 o alcoxialquilo C_2-C_6, y R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y R^9 son, independientemente, hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alcoxialquilo C_2-C_6 o alcoxi C_1-C_6 o halógeno.

En las fórmulas anteriores, R^1 y R^2 son preferentemente alquilo C_1-C_4, y R^3-R^9, en caso de encontrarse presentes, preferentemente son hidrógeno.

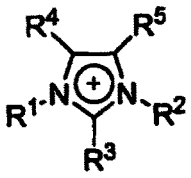
Alquilo C_1-C_6 incluye metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, los isómeros de pentilo, hexilo y los isómeros de hexilo.

Alcoxi C_1-C_6 contiene el alquilo C_1-C_6 anteriormente indicado unido a un átomo de oxígeno.

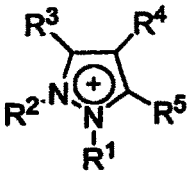
Alcoxialquilo C_2-C_6 es un grupo alquilo sustituido con un grupo alcoxi, siendo el número total de átomos de carbono entre dos y seis.

Halógeno preferentemente es cloro, bromo o flúor, especialmente cloro.

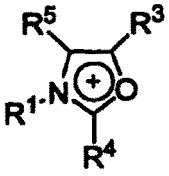
Los cationes preferentes presentan las fórmulas siguientes:



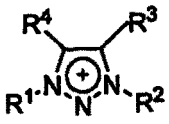
Imidazolio

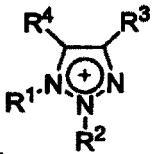


Pirazolio

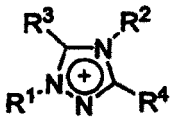


Oxazolio

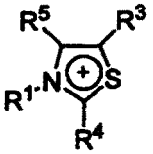




1,2,3-Triazolio



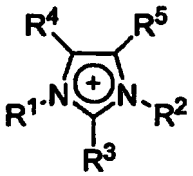
1,2,4-Triazolio



Tiazolio

en los que R^1-R^5 son tal como se ha definido anteriormente.

Un catión especialmente preferente es el catión imidazolio que presenta la fórmula siguiente:



en la que R^1-R^5 son tal como se ha definido anteriormente. En dicha fórmula, R^3-R^5 preferentemente son, cada uno, hidrógeno, y R^1 y R^2 son, independientemente, alquilo C_1-C_6 o alcoxialquilo C_2-C_6. Más preferentemente uno de entre R^1 y R^2 es metilo y el otro es alquilo C_1-C_6. En dicha fórmula R^3 también puede ser halógeno, preferentemente cloro.

El anión del solvente del líquido iónico puede ser uno de los siguientes:

halógeno, tal como cloro, bromo o yodo,

pseudohalógeno, tal como tiocianato o cianato,

perclorato,

carboxilato C_1-C_6, tal como formato, acetato, propionato, butirato, lactato, piruvato, maleato, fumarato u oxalato,

nitrato,

carboxilato C_2-C_6 sustituido con uno o más átomos de halógeno, tal como ácido trifluoroacético,

sulfonato de alquilo C_1-C_6- sustituido con uno o más átomos de halógeno, tal como sulfonato de trifluorometano (triflato),

tetrafluoroborato BF_4^-, o

hexafluoruro de fósforo, PF_6^-.

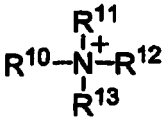
Los sustituyentes halógenos anteriores preferentemente son flúor.

El anión del solvente del líquido iónico preferentemente se selecciona de entre aquellos que proporcionan un solvente hidrofílico de líquido iónico. Entre dichos aniones se incluyen halógeno, pseudohalógeno o carboxilato C_1-C_6. El halógeno preferentemente es cloro, bromo o yodo, y el pseudohalógeno preferentemente es tiocianato o cianato.

Si el catión es un 1-(alquil-C_1-C_6)-3-metil-imidazolio, el anión preferentemente es un halogenuro, especialmente cloro.

Un solvente líquido iónico preferente es cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio (BMIMCI), que presenta un punto de fusión de aproximadamente 60ºC.

Otro tipo de solvente de líquido iónico que resulta útil en la presente invención es un solvente líquido iónico en el que el catión es una sal de amonio cuaternario que presenta la fórmula:



en la que R^{10}, R^{11}, R^{12} y R^{13} son, independientemente, alquilo C_1-C_{30}, un grupo carbocíclico C_3-C_8 o heterocíclico C_3-C_8, y el anión es halógeno, pseudohalógeno, perclorato, carboxilato C_1-C_6 o hidróxido.

El grupo alquilo C_1-C_{30} puede ser lineal o ramificado y preferentemente es un grupo alquilo C_1-C_{12}.

El grupo carbocíclico C_3-C_8 incluye los grupos cicloalquilo, cicloalquenilfenilo, bencilo y feniletilo.

El grupo heterocíclico C_3-C_8 puede ser aromático o saturado y contiene uno o más heteroátomos seleccionados de entre el grupo que consiste de nitrógeno, oxígeno y azufre.

Tras la despolimerización, los productos obtenidos pueden separarse de la solución mediante la adición de un no solvente para los productos de despolimerización para precipitar los productos de despolimerización. El no solvente también debe ser un no solvente para el solvente líquido iónico y debe ser miscible con el solvente líquido iónico. Dicho no solvente preferentemente es un alcohol, tal como alcanol C_1-C_6, por ejemplo metanol, etanol, propanol o isopropanol. También pueden utilizarse otros no solventes, tales como cetonas (por ejemplo acetona), acetonitrilo, diclorometano, poliglicones y éteres. En el caso de que resulte apropiado para el producto de despolimerización, puede utilizarse incluso agua como no solvente.

También resulta posible separar los productos de despolimerización obtenidos mediante extracción con un solvente adecuado que sea un no solvente para el solvente líquido iónico.

Las ventajas principales de los procedimientos preferentes de la presente invención para la despolimerización del almidón en líquidos iónicos son las siguientes:

- posibilidad de despolimerizar la amilosa selectivamente y conseguir un procedimiento para obtener amilopectina pura a partir de almidón,
- posibilidad de despolimerizar almidón cuantitativamente formando monosacáridos y oligosacáridos que resulten útiles como productos de elevado volumen y bajo coste y también como productos químicos especializados de volumen reducido,
- posibilidad de un ajuste fino del peso molecular de los compuestos de almidón, especialmente de la amilopectina,
- despolimerización rápida y económica del almidón.
- separación rápida y económica de productos mediante precipitación del producto preparado mediante adición de un no solvente para el producto, y además, un procedimiento de secado de los productos energéticamente eficiente y simple,
- posibilidad de separar los productos mediante extracción con un no solvente apropiado hacia un solvente líquido iónico,
- despolimerización drásticamente más rápida a temperaturas bajas mediante la utilización de irradiación de microondas y/o presión,
- condiciones suaves, sin necesidad de catalizador ácido o básico,
- sin necesidad de enzima
- posibilidad de reutilización de los líquidos iónicos.

Los porcentajes en la presente memoria se refieren a % en peso, a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Se analizaron todos los productos de despolimerización con GPC (cromatografía de permeación en gel, Agilent 1100 series), utilizando tres columnas secuenciales de ultrahidrogel (500, 250 y 120) y un detector de índice refractivo. Concentración de la muestra: 1,00 g/l, volumen de inyección: 50 μl, caudal: 0,600 ml/minuto, y el eluyente utilizado era ACN al 2,5%/$NaNO_3$ 0,1 M.

Ejemplo 1

Despolimerización de almidón de cebada nativa a 150ºC

Se introdujo en líquido iónico (BMIMCl, 3 ml) una muestra secada en un horno de 150 mg (1 mmol) de almidón de cebada nativa (Raisamyl) y la mezcla transparente resultante se agitó durante 30 minutos a 85ºC y a 150ºC durante 2 horas. La mezcla de reacción marrón claro se analizó mediante GPC. Todo el almidón se despolimerizó formando productos monoméricos, ver la fig. 2c.

Ejemplo 2

Despolimerización de almidón de cebada nativa a 100ºC

Se introdujo en líquido iónico (BMIMCl, 3 ml) una muestra de 150 mg (1 mmol) de almidón de cebada nativa secada en un horno (Raisamyl) y la mezcla transparente resultante se agitó durante 30 minutos a 85ºC y a 100ºC durante 2 horas. La mezcla de reacción transparente se analizó mediante GPC. El componente amilosa del almidón se despolimerizó formando productos monoméricos, permaneciendo intacta la amilopectina, ver la fig. 2b.

Ejemplo 3

Despolimerización de almidón de cebada nativa a 85ºC

Se introdujo en líquido iónico (BMIMCl, 3 ml) una muestra de 150 mg (1 mmol) de almidón de cebada nativa secada en un horno (Raisamyl) y la mezcla transparente resultante se agitó durante 30 minutos a 85ºC. La mezcla de reacción transparente se analizó mediante GPC. El componente amilosa del almidón se despolimerizó prácticamente por completo en productos monoméricos, permaneciendo intacta la amilopectina, ver la fig. 2a.

Ejemplo 4

Despolimerización de almidón de cebada nativa a 60ºC

Se introdujo en líquido iónico (BMIMCl, 3 ml) una muestra de 150 mg (1 mmol) de almidón de cebada nativa secada en un horno (Raisamyl) y la mezcla transparente resultante se agitó durante 2 horas a 60ºC. La mezcla de reacción transparente se analizó mediante GPC. El espectro de GPC no mostró cambios comparado con el espectro del material de partida.

Ejemplo 5

Despolimerización de almidón de cebada nativa a 45ºC

Se introdujo en líquido iónico (BMIMCl, 3 ml) una muestra de 150 mg (1 mmol) de almidón de cebada nativa secada en un horno (Raisamyl) y la mezcla transparente resultante se agitó durante 2 horas a 45ºC. La mezcla de reacción transparente se analizó mediante GPC. El espectro de GPC no mostró cambios comparado con el espectro del material de partida.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para despolimerizar almidón, que comprende mezclar un material de almidón con un solvente líquido iónico con el fin de disolver el almidón, y después tratar el almidón disuelto mediante agitación a una temperatura y durante un periodo de tiempo para que se produzca la despolimerización del almidón en los productos de despolimerización deseados.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se aplica irradiación de microondas para asistir en la disolución y despolimerización.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que se aplica presión para asistir en la disolución y despolimerización.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la temperatura de despolimerización es por lo menos 70ºC, preferentemente por lo menos 80ºC.

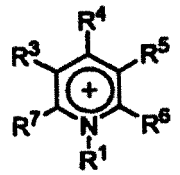
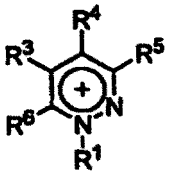
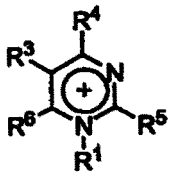
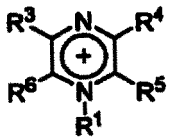
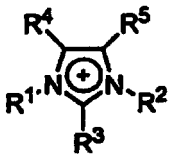
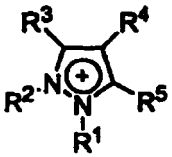
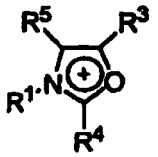
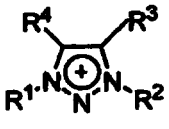
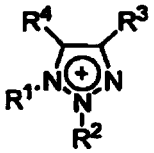
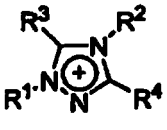
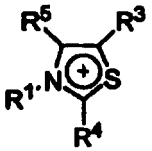
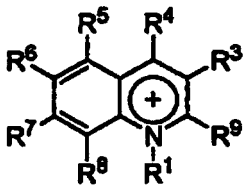
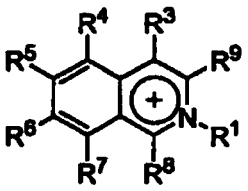
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el periodo de despolimerización es por lo menos 5 minutos.

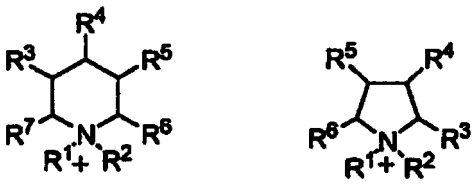
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el almidón se despolimeriza selectivamente de manera que la amilosa del almidón se despolimeriza formando azúcares y la amilopectina del almidón se conserva esencialmente sin modificación.

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el almidón se despolimeriza cuantitativamente de manera que tanto la amilosa como la amilopectina del almidón se despolimerizan formando azúcares.

8. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el solvente líquido iónico se funde a una temperatura inferior a 200ºC.

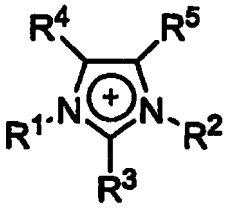
9. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catión del solvente líquido iónico se selecciona de entre el grupo que consiste de:



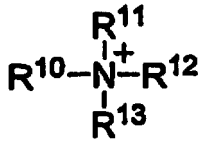
en los que R^1 y R^2 son, independientemente, un grupo alquilo C_1-C_6 o alcoxialquilo C_2-C_6, y R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8 y R^9 son, independientemente, hidrógeno, alquilo C_1-C_6, alcoxialquilo C_2-C_6 o alcoxi C_1-C_6 o halógeno, y en los que el anión del solvente líquido aniónico es halógeno, pseudohalógeno, perclorato o carboxilato C_1-C_6.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que dicho catión comprende:



en el que R^3-R^5 son, cada uno, hidrógeno, y R^1 y R^2 son iguales o diferentes y representan alquilo C_1-C_6 y dicho anión es halógeno, preferentemente cloro.

11. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el catión del solvente líquido aniónico es:



en la que R^{10}, R^{11}, R^{12} y R^{13} son, independientemente, un grupo alquilo C_1-C_{30}, carbocíclico C_3-C_8 o heterocíclico C_3-C_8 y el anión del solvente líquido iónico es halógeno, pseudohalógeno, perclorato, carboxilato C_1-C_6 o hidróxido.

12. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los productos de despolimerización se separan de la solución mediante adición de un no solvente para que los productos de despolimerización precipiten los productos de despolimerización.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que dicho no solvente es un alcohol, una cetona, acetonitrilo, diclorometano, un poliglicol, un éter o agua.

14. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que los productos de despolimerización se separan mediante extracción con un no solvente para el solvente líquido iónico.

Fig. 1

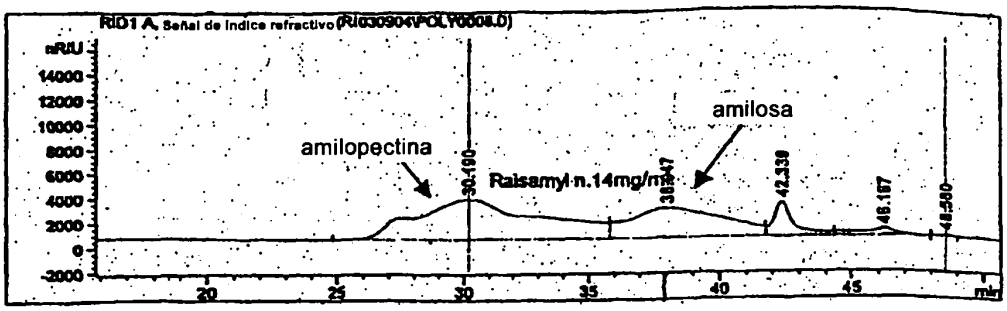


Fig. 2a

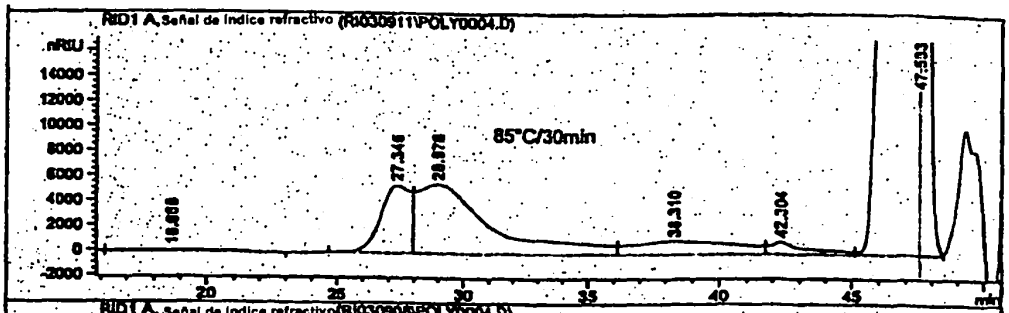


Fig. 2b

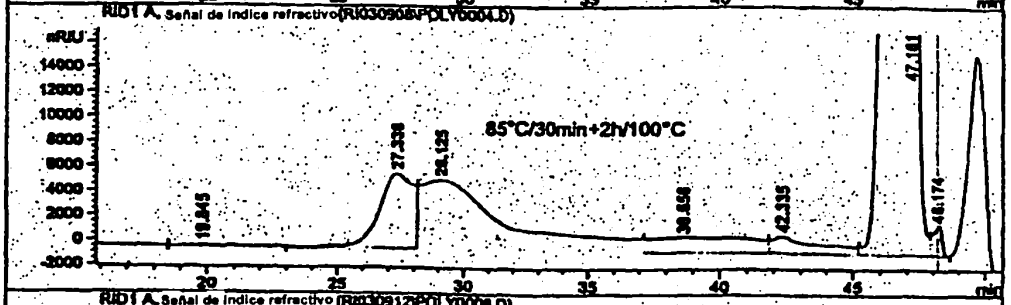


Fig. 2c

