

①9



Octroolraad
Nederland

①1

9401811

①2 **A TERINZAGELEGGING**

②1 Aanvraag om octrooi: **9401811**

⑤1 Int.Cl.⁶
C08B31/12

②2 Ingediend: **01.11.94**

④3 Ter inzage gelegd:
03.06.96 I.E. 96/06

⑦1 Aanvrager(s):
**Coöperatieve Verkoop- en Productlevereniging
van Aardappelmeel en Derivaten AVEBE B.A. te
Veendam.**

⑦2 Uitvinder(s):
**André Heeres te Groningen
Kornelis Fester Gottlieb te Veendam
Ido Pieter Bleeker te Ten Boer
Hendrik Arend van Doren te Groningen**

⑦4 Gemachtigde:
**Ir. Th.A.H.J. Smulders c.s. te 2587 BN Den
Haag.**

⑤4 **2-Nitroalkylethers van natief of gemodificeerd zetmeel, werkwijze voor het bereiden daarvan alsmede daarvan afgeleide ethers.**

⑤7 De uitvinding heeft betrekking op 2-nitroalkylethers van natief of gemodificeerd zetmeel, welke ethers korrelvormig zijn, een gemiddeld molecuulgewicht hebben van ten minste 300.000 en eventueel verdere substituenten dragen op de alkylgroep en op een werkwijze voor het bereiden daarvan. Voorts heeft de uitvinding betrekking op ethers die zijn afgeleid van dergelijke 2-nitroalkylethers doordat de nitrogroep is gereduceerd tot een aminogroep en eventueel tevens is omgezet met een verbinding die een kationogene of anionogene groep bevat. Tenslotte heeft de uitvinding betrekking op de toepassing van dergelijke 2-nitroalkylethers en daarvan afgeleide ethers onder meer als kleefstof of als hulpstof bij de papierfabricage.

NL A 9401811

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

Titel: 2-Nitroalkylethers van natief of gemodificeerd zetmeel,
werkwijze voor het bereiden daarvan alsmede daarvan
afgeleide ethers.

De uitvinding heeft betrekking op 2-nitroalkylethers van
natief of gemodificeerd zetmeel met interessante
toepassingsmogelijkheden.

Uit het Oostenrijkse octrooischrift 381 498 is het bekend
5 om 2-nitroalkylethers van koolhydraten te bereiden door
koolhydraten met een gemiddeld molecuulgewicht van 1.000 tot
30.000 te laten reageren met een nitroalkeen. De reactie vindt
plaats in waterig milieu in aanwezigheid van een alkalische
katalysator. Volgens voorbeeld 16 wordt oplosbaar zetmeel
10 verstijfseld en opgelost in een sterk alkalisch waterig milieu
en omgezet met 2-nitropropeen. Daarbij wordt een onzuiver,
verstijfseld reactieprodukt met een hoge substitutiegraad (DS
= 1,1) verkregen, dat slechts via omslachtige technieken kan
worden gezuiverd, dat moeilijk te hanteren is en dat
15 ongeschikt is om bijvoorbeeld als bindmiddel of verdikker te
worden gebruikt.

Een eerste doel van de uitvinding is het verschaffen van
een zetmeelderivaat als hierboven genoemd in een gemakkelijk
te hanteren korrelvorm, die de verdere voordelen heeft dat het
20 produkt gemakkelijk in zuivere vorm kan worden gewonnen en
desgewenst gemakkelijk aan verdere omzettingen kan worden
onderworpen.

Een ander doel van de uitvinding is het verschaffen van
een zetmeelderivaat als hierboven genoemd, dat in een
25 betrekkelijk lage concentratie een hoge viscositeit oplevert,
waardoor het zeer geschikt is om als verdikker of bindmiddel
te worden gebruikt, bijvoorbeeld in kleefmiddelen, bij de
papierfabricage of in de textielindustrie.

Volgens weer een ander doel van de uitvinding wordt
30 beoogd om van de onderhavige 2-nitroalkylethers afgeleide
verbindingen te verschaffen, die door de aanwezigheid van
kationogene of anionogene groepen eigenschappen bezitten die

9401811

hen bijzonder geschikt maken voor toepassing als verdikker met kationogene respectievelijk anionogene eigenschappen.

Ook wordt beoogd een werkwijze te verschaffen voor het bereiden van 2-nitroalkylethers als hierboven genoemd, waarbij
5 door een eenvoudige beheersing van de bereidingsomstandigheden een zuiver of gemakkelijk te zuiveren korrelvormig produkt wordt verkregen met een goed rendement.

De uitvinding heeft dus volgens een eerste aspect betrekking op 2-nitroalkylethers van natief of gemodificeerd
10 zetmeel, welke ethers korrelvormig zijn, een gemiddeld molecuulgewicht hebben van ten minste 300.000 en eventueel verdere substituenten dragen op de alkylgroep.

Volgens een verder aspect heeft de uitvinding betrekking op een werkwijze voor het bereiden van 2-nitroalkylethers als
15 hierboven gedefiniëerd, waarbij men niet-verstijfseld natief of gemodificeerd zetmeel met een gemiddeld molecuulgewicht van ten minste 300.000 in een waterige alkalische suspensie laat reageren met een eventueel gesubstitueerde nitroalkeenverbinding, waarbij de reactieomstandigheden zo
20 worden gekozen dat de korrelvorm van het natieve of gemodificeerde zetmeel behouden blijft.

Volgens weer een ander aspect heeft de uitvinding betrekking op ethers van natief of gemodificeerd zetmeel die zijn afgeleid van 2-nitroalkylethers als hierboven
25 gedefiniëerd, welke afgeleide ethers worden gekenmerkt doordat de nitrogroep is gereduceerd en eventueel tevens is omgezet met een verbinding die een kationogene of anionogene groep bevat.

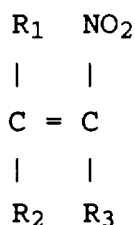
Tenslotte heeft de uitvinding betrekking op de toepassing
30 van 2-nitroalkylethers als hierboven gedefiniëerd danwel daarvan afgeleide ethers, eveneens als hierboven gedefiniëerd, in kleefmiddelen, als hulpstof in boorspoelingen of als hulpstof bij de papierfabricage danwel bij de fabricage van textielprodukten.

35 Voor het verkrijgen van de onderhavige 2-nitroalkylethers kan worden uitgegaan van natief zetmeel of van een reeds gemodificeerd zetmeel, zoals zuur-gehydrolyseerd zetmeel, geoxydeerd zetmeel, veresterd zetmeel, veretherd zetmeel of

verknoot zetmeel, mits het zetmeeluitgangsproukt niet verstijfseld is of, anders gezegd, zijn korrelvorm behouden heeft en een molecuulgewicht heeft van ten minste 300.000. Volgens een bijzondere uitvoeringsvorm wordt uitgegaan van een
 5 gemodificeerd zetmeel, waarbij de modificatie hierin bestaat dat kationogene of anionogene groepen bijvoorbeeld via ether- of esterbindingen op de anhydroglycosering van het zetmeel-molecule zijn aangebracht. Aldus kan een kationogene respectievelijk een anionogene modificatie reeds in het
 10 uitgangsproukt aanwezig zijn. Voorbeelden van kationogene groepen zijn kwaternaire ammonium- en fosfoniumgroepen, terwijl als voorbeelden van anionogene groepen sulfaat-, sulfonaat-, carboxyl-, fosfaat- en fosfonaatgroepen kunnen worden genoemd. Het zetmeel zelf kan van willekeurige origine
 15 zijn, zoals aardappelzetmeel, maïszetmeel, waxy-maïszetmeel, tarwezetmeel of tapiocazetmeel.

Het reagens voor het inbrengen van de nitroalkylgroepen is een eventueel gesubstitueerde nitroalkeenverbinding, die kan worden weergegeven door de formule:

20



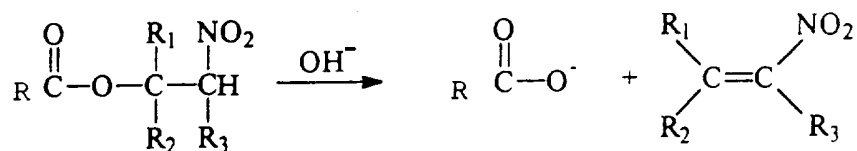
25

waarin R_1 , R_2 en R_3 elk afzonderlijk waterstof of een alkylgroep voorstellen, waarbij deze laatste door een kationogene of een anionogene groep kan zijn gesubstitueerd.
 30 Voorbeelden van dergelijke nitroalkenen zijn 1-nitropropeen, 2-nitropropeen, 2-nitrobuteen-1, 1-nitrobuteen-1, 1-nitropenteen-1 en 1-nitro-octeen-1.

Aangezien dergelijke nitroalkeenverbindingen moeilijk te hanteren en weinig stabiel zijn, in het bijzonder de lagere
 35 nitroalkenen, wordt in de praktijk veelal gebruik gemaakt van precursors, waaruit het nitroalkeen zelf in situ wordt gevormd onder de alkalische omstandigheden van het reactiemedium. Als geschikte precursors kunnen vooral α -nitro- β -acyloxyalkanen en

α -nitro- β -halogeenalkanen worden genoemd, die volgens de hieronder weergegeven reactievergelijkingen het nitroalkeen zelf opleveren:

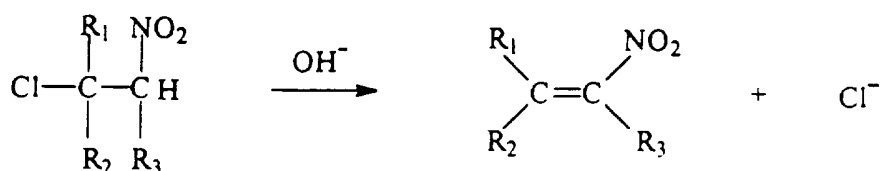
5



10

waarin R waterstof of bij voorkeur een alkylgroep voorstelt

15



20

Specifieke verbindingen behorende tot de genoemde klassen van α -nitro- β -acyloxyalkanen en α -nitro- β -halogeenalkanen zijn genoemd in de voorbeelden verder in deze beschrijving.

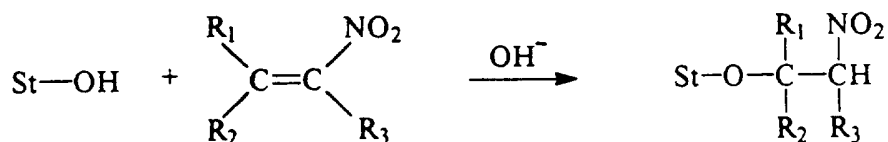
25

Uitgaande van een nitroalkeenverbinding met de eerder weergegeven formule kan de reactie met het niet-verstijfselde natieve of gemodificeerde zetmeel met een gemiddeld molecuulgewicht van ten minste 300.000 (weergegeven met St)

30

worden weergegeven door de volgende reactievergelijking:

35



9401811

De onderhavige 2-nitroalkylethers kunnen worden bereid door het gekozen natieve of gemodificeerde zetmeel in niet-verstijfselde vorm te suspenderen in water, waarna het gekozen nitroalkyleringsmiddel onder de gewenste reactieomstandigheden wordt toegevoegd. Als nitroalkyleringsmiddel wordt, zoals gezegd, bij voorkeur een precursor toegepast, die bij voorkeur geleidelijk in het reactiemilieu wordt ingebracht naarmate de omzetting voortschrijdt. Aldus kan een gelijkmatig en goed beheersbaar verloop van de omzetting worden verkregen.

De reactieomstandigheden zijn mild en beogen vooral om de korrelvorm van het zetmeel te behouden en tevens de gewenste substitutiegraad tot stand te brengen. De reactie vindt plaats in alkalisch milieu, maar de pH mag niet te hoog zijn, omdat anders gemakkelijk verstijfseling optreedt. Daarom wordt de pH bij voorkeur gekozen in het gebied van 7-11. Voor zover nodig om een gelijkmatig verloop van de reactie te bewerkstelligen wordt tijdens de omzetting alkali toegevoegd om het zuur, dat vrijkomt uit de precursor, te neutraliseren.

Een verdere reactieomstandigheid die van belang is is de temperatuur. Deze mag namelijk niet te hoog zijn en bedraagt bij voorkeur ten hoogste 40°C, wederom om te voorkomen dat de zetmeelkorrels te sterk gaan zwellen en beginnen te verstijfselen. Door toevoeging van op zichzelf bekende zwellingsinhibitoren, zoals natriumchloride of natriumsulfaat, kan het zwellen in die mate worden onderdrukt dat de reactie zelfs bij een hogere reactietemperatuur van bijvoorbeeld ten hoogste 50°C kan worden uitgevoerd.

Tenslotte is de molaire substitutiegraad (m.s. als verder gedefiniëerd) en daarmee samenhangend de totaal toegevoegde hoeveelheid nitroalkyleringsmiddel van belang. De molaire substitutiegraad is namelijk bij voorkeur gelegen tussen 0,005 en 0,3. Een m.s. beneden 0,01 levert in het algemeen in te geringe mate het effect op dat met het uitvoeren van de substitutie wordt beoogd, terwijl een m.s. boven 0,3 weinig of geen meer-effekt oplevert en verder het risico op verstijfseling doet toenemen.

Nadat de gewenste m.s. is bereikt kan de reactie worden beëindigd door het reactiemedium te neutraliseren,

bijvoorbeeld door toevoeging van een HCl-oplossing, waarna het korrelvormige reactieprodukt zeer eenvoudig in zuivere vorm kan worden verkregen door een aantal malen te verdunnen met water en het waswater te decanteren, waarna het reactieprodukt
5 uiteindelijk kan worden afgefiltreerd en gedroogd.

Het aldus gewonnen produkt is vanwege zijn korrelvorm even gemakkelijk te hanteren als het eveneens korrelvormige uitgangsprодукt. Het kan als hulpstof met verdikkende of bindende werking voor talrijke op zichzelf bekende
10 toepassingen worden gebruikt, zoals in boorspoelingen, in kleefmiddelen, bij de fabricage van textielprodukten en vooral bij de papierfabricage, waarbij het opvalt dat in het algemeen met een lagere concentratie kan worden volstaan om een vergelijkbaar effect te bereiken. In verband met de beoogde
15 toepassing - en daar dient dus mee rekening te worden gehouden - wordt opgemerkt dat het gewonnen produkt normaliter elektrisch neutraal is, tenzij door kationogene of anionogene substitutie op het uitgangszetmeelprodukt en/of op de nitroalkeenverbinding of de precursor hiervan of via een
20 latere substitutie op het alkylgedeelte van de 2-nitroalkylether een elektrische lading is of wordt ingebracht. Voorbeelden van groepen die zodanige lading kunnen opleveren zijn eerder genoemd.

De onderhavige 2-nitroalkylethers van natief of
25 gemodificeerd zetmeel kunnen ook dienen als tussenprodukt voor allerlei verdere omzettingen. Volgens een bijzondere uitvoering van de uitvinding wordt de nitrogroep gereduceerd, bijvoorbeeld door katalytische hydrogenering met waterstof of met een reductiemiddel zoals natriumdithioniet, waardoor een
30 primaire aminogroep ontstaat, die in een waterig medium bij een voldoende lage pH aan het produkt een positieve lading geeft. Hierdoor kan dat produkt succesvol bij de papierfabricage worden gebruikt, omdat die positieve lading in combinatie met de veelal negatieve lading van de papiervezel
35 zelf een hogere retentie van de papiervezelbrij op de zeef oplevert. Ook kan de aldus ontstane aminogroep onmiddellijk of achteraf verder worden omgezet teneinde gewenste groepen in te brengen. De genoemde reductie van de nitrogroep en eventuele

verdere omzettingen worden bij voorkeur eveneens zodanig uitgevoerd dat de oorspronkelijke korrelvorm behouden blijft. De afgeleide verbindingen, verkregen door reductie en eventuele verdere omzetting, kunnen eveneens worden gebruikt als verdikker of als bindmiddel bij toepassingen als eerder genoemd.

De uitvinding zal nader worden toegelicht aan de hand van de volgende voorbeelden. In deze voorbeelden wordt als zetmeel steeds natief aardappelzetmeel gebruikt. De bereiding van de nitroalkylethers (de voorbeelden 1-19) en de reductie van nitroalkylethers (de voorbeelden 20-22) worden steeds uitgevoerd bij een temperatuur van 15-25°C. Volgens alle voorbeelden wordt een korrelvormig eindprodukt verkregen. Met "ds" wordt het droge-stofgehalte aangeduid en "T_{gel}" betekent de geleringstemperatuur, dit is de temperatuur waarbij het verkregen korrelvormige produkt gaat verstijfselen. Uit het %N wordt de m.s. berekend volgens de verder weergegeven formule.

VOORBEELD 1

De reactie van zetmeel met (2-nitropropyl)-acetaat

100,11 g zetmeel (ds = 86,90%) wordt gesuspenseerd in 100 ml H₂O dat 5,00 g Na₂SO₄ bevat. Met een 1 M NaOH-oplossing wordt de pH van de zetmeelsuspensie op 10,0 ingesteld. Aan de suspensie wordt voorzichtig 5,14 g (2-nitropropyl)-acetaat (0,035 mol) toegedruppeld. Door toevoegingen van een 1 M NaOH-oplossing wordt de pH op een constante waarde van 10,0 gehouden. Na 45 minuten roeren wordt de suspensie door toevoeging van een 0,5 N HCl-oplossing geneutraliseerd tot pH=7. Aan de suspensie wordt 1,5 l H₂O toegevoegd. Na het bezinken van het zetmeelderivaat wordt de bovenstaande waterlaag gedecanteerd. Na opnieuw wassen met 1,5 l H₂O en decanteren van de waterlaag wordt het produkt gedroogd aan de lucht. Opbrengst 102,52 g 2-nitropropylzetmeel.

T_{gel} = 53,51°C, %N = 0,50%, ds = 85,70%

VOORBEELD 2

De reactie van zetmeel met (2-nitrobutyl)-acetaat

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 2-nitropropylzetmeel in voorbeeld 1, met dien verstande dat

9401811

100,68 g zetmeel en 5,64 g (2-nitrobutyl)-acetaat (0,035 mol) ingezet zijn. Opbrengst 102,73 g 2-nitrobutylzetmeel.

$T_{gel} = 55,01^{\circ}\text{C}$, %N = 0,50%, ds = 85,72%

VOORBEELD 3

5 De reactie van zetmeel met (2-nitropentyl)-acetaat

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 2-nitropropylzetmeel in voorbeeld 1, met dien verstande dat 100,03 g zetmeel en 6,20 g (2-nitropentyl)-acetaat (0,035 mol) ingezet zijn. Opbrengst 102,23 g 2-nitropentylzetmeel.

$T_{gel} = 54,78^{\circ}\text{C}$, %N = 0,47%, ds = 86,53%

VOORBEELD 4

De reactie van zetmeel met (2-nitrohexyl)-acetaat

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 2-nitropropylzetmeel in voorbeeld 1, met dien verstande dat 100,51 g zetmeel en 6,24 g (2-nitrohexyl)-acetaat (0,033 mol) ingezet zijn. Opbrengst 103,31 g 2-nitrohexylzetmeel.

$T_{gel} = 56,05^{\circ}\text{C}$, %N = 0,43%, ds = 87,05%

20 VOORBEELD 5

De reactie van zetmeel met (1-nitro-2-propyl)-acetaat

185,26 g zetmeel (ds = 86,90%) wordt gesuspenseerd in 300 ml H_2O dat 40,21 g Na_2SO_4 bevat. Met een 1 M NaOH-oplossing wordt de pH van de zetmeelsuspensie op 10,5 ingesteld. Aan de suspensie wordt voorzichtig 15,71 g (1-nitro-2-propyl)-acetaat (0,11 mol) toegedruppeld. Door toevoegingen van een 1 M NaOH-oplossing wordt de pH op een constante waarde van 10,5 gehouden. Na 2 uur roeren wordt de suspensie door toevoeging van een 0,5 N HCl-oplossing geneutraliseerd tot pH=7 en gefiltreerd. Na wassen met 2,0 l H_2O en 400 ml aceton wordt het produkt gedroogd aan de lucht. Opbrengst 176,53 g 1-methyl-2-nitroethylzetmeel.

$T_{gel} = 60,88^{\circ}\text{C}$, %N = 0,32%, ds = 87,75%

VOORBEELD 6

35 De reactie van zetmeel met 1-pentyl-2-nitroethylzetmeel

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 1-methyl-2-nitroethylzetmeel in voorbeeld 5, met dien verstande

9401811

dat 188,13 g zetmeel en 25,13 g (1-nitro-2-heptyl)-acetaat (0,123 mol) ingezet zijn. Opbrengst 187,13 g (1-pentyl-2-nitroethyl-zetmeel).

$T_{gel} = 62,18^{\circ}\text{C}$, $\%N = 0,25\%$, $ds = 87,53\%$

5

VOORBEELD 7

De reactie van zetmeel met (3-nitro-2-butyl)-acetaat

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 1-methyl-2-nitroethylzetmeel in voorbeeld 5, met dien verstande dat 182,50 g zetmeel en 9,80 g (3-nitro-2-butyl)-acetaat (0,105 mol) ingezet zijn. Opbrengst 178,89 g 1-methyl-2-nitropropylzetmeel.

$T_{gel} = 60,81^{\circ}\text{C}$, $\%N = 0,23\%$, $ds = 86,90\%$

15

De reactie van zetmeel met (3-nitro-2-pentyl)-acetaat

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 1-methyl-2-nitroethylzetmeel in voorbeeld 5, met dien verstande dat 184,65 g zetmeel en 19,98 g (3-nitro-2-pentyl)-acetaat (0,105 mol) ingezet zijn. Opbrengst 186,21 g 1-methyl-2-nitropropylzetmeel.

$\%N = 0,05\%$, $ds = 85,44\%$

In tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de in voorbeelden 1-8 beschreven suspensiereacties van β -nitroacetoxyalkanen met zetmeel.

De verklaring van de in de voorbeelden en de bijbehorende tabellen gebruikte afkortingen is als volgt:
m.s. (de molaire substitutiegraad) wordt gedefiniëerd als het aantal mol nitroalkyleenheden per mol glucose-eenheden van het nitroalkylzetmeelderivaat;
de m.s. van het nitroalkylzetmeelderivaat kan uit het gemeten stikstofgehalte worden bepaald volgens de formule:

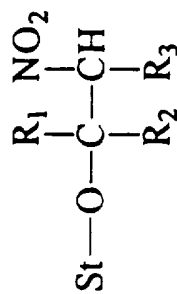
$$m.s. = 1,62N/[14 - 0,01N \times (MW_{\text{alkylsubst}} - 1)]$$

waarin

N = gemeten stikstofgehalte in $\%N$ (Carlo Erba)

9401811

- MW_{talkylsubst} = het molecuulgewicht van de nitroalkyl-substituent;
- T_{gel} (de gelingstemperatuur van het nitroalkylzetmeel-derivaat) is bepaald met een Differential Scanning Calorimeter
- 5 (DSC) bij 80% vocht, waarbij de piekwaarde als gelerings-temperatuur is genomen;
- m.s._{max} wordt gedefiniëerd als de molaire substitutiegraad welke wordt gehaald indien de reactie van zetmeel met het (*in situ*) gevormde nitroalkeen kwantitatief verloopt.

Tabel 1. Overzicht van suspensiereacties van β -nitro-acetoxyalkanen met zetmeel

nitroalkylzetmeelderivaat	reagens	R ₁	R ₂	R ₃	%N	m.s.	T _{gel}	m.s./ m.s. max	Voorbeeld Nr.
zetmeel (referentie)	--	--	--	--	--	--	63.53	--	--
2-nitropropylzetmeel	(2-nitropropyl)-acetaat	H	H	CH ₃	0,50	0,060	53.51	0,92	1
2-nitrobutylzetmeel	(2-nitrobutyl)-acetaat	H	H	C ₂ H ₅	0,50	0,060	55.01	0,92	2
2-nitropentylzetmeel	(2-nitropentyl)-acetaat	H	H	n-C ₃ H ₇	0,47	0,057	54.78	0,87	3
2-nitrohexylzetmeel	(2-nitrohexyl)-acetaat	H	H	n-C ₄ H ₉	0,43	0,052	56.05	0,85	4
1-methyl-2-nitroethylzetmeel	(1-nitro-2-propyl)-acetaat	H	CH ₃	H	0,32	0,038	60.88	0,36	5
1-pentyl-2-nitroethylzetmeel	(1-nitro-2-heptyl)-acetaat	H	C ₅ H ₁₁	H	0,25	0,030	62.18	0,24	6
1-methyl-2-nitropropylzetmeel	(3-nitro-2-butyl)-acetaat	H	CH ₃	CH ₃	0,23	0,027	60.81	0,43	7
1-methyl-2-nitrobutylzetmeel	(3-nitro-2-pentyl)-acetaat	H	CH ₃	C ₂ H ₅	0,05	0,006	--	0,06	8

Uit tabel 1 blijkt dat de rendementen (m.s./m.s._{max}) voor de reacties waarbij *in situ* 2-nitro-1-alkenen gevormd worden (de voorbeelden 1-4) hoger zijn dan voor reacties waarbij *in situ* 1-nitro-1-alkenen of interne nitroalkenen gevormd worden (de voorbeelden 5-8). De rendementen van de nitroalkylzetmeel-derivaten uit de voorbeelden 5-8 kunnen worden verhoogd door de reactie uit te voeren bij een lagere pH en een lagere concentratie Na₂SO₄ en H₂O.

VOORBEELD 9

10 De reactie van zetmeel met (2-nitropropyl)-formiaat

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 2-nitropropylzetmeel in voorbeeld 1, met dien verstande dat 100,24 g en 4,65 g (2-nitropropyl)-formiaat (0,035 mol) ingezet zijn. Opbrengst 101,01 g 2-nitropropylzetmeel. T_{gel} = 61,61°C, %N = 0,12%, ds = 86,24%

VOORBEELD 10

De reactie van zetmeel met (2-nitropropyl)-propionaat

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 2-nitropropylzetmeel in voorbeeld 1, met dien verstande dat 100,00 g zetmeel en 5,64 g (2-nitropropyl)-propionaat (0,035 mol) ingezet zijn. Opbrengst 100,08 g 2-nitropropylzetmeel.

25 T_{gel} = 51,24°C, %N = 0,55%, ds = 87,08%

VOORBEELD 11

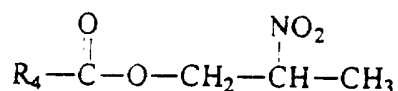
De reactie van zetmeel met (2-nitropropyl)-butyraat

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 2-nitropropylzetmeel in voorbeeld 1, met dien verstande dat 100,11 g zetmeel en 6,14 g (2-nitropropyl)-butyraat (0,035 mol) ingezet zijn. Opbrengst 98,45 g 2-nitropropylzetmeel.

T_{gel} = 52,12°C, %N = 0,54%, ds = 87,20%

35 In tabel 2 wordt een overzicht gegeven van de in voorbeelden 9-11 beschreven suspensiereacties van zetmeel met verschillende 2-nitropropylalkanoaten.

Tabel 2. Resultaten van reacties van 2-nitropropylalkanoaten met zetmeel



R_4	%N	m.s.	T_{gel}	m.s./m.s. _{max}	Voorbeeld Nr.
H	0,12	0,014	61.61	0,18	9
CH ₃	0,50	0,060	53.51	0,92	1
C ₂ H ₅	0,55	0,065	51.24	1,00	10
C ₃ H ₇	0,54	0,065	52.12	0,99	11

Uit tabel 2 blijkt dat het type alkanoaat een groot effect heeft op het rendement van de reactie. Met (2-nitropropyl)-acetaat, -propionaat en -butyraat worden beduidend hogere rendementen verkregen dan met (2-nitropropyl)-formiaat.

In de voorbeelden 12 t/m 15 wordt de bereiding beschreven van een aantal nitroalkylzetmeelderivaten. Deze worden verkregen door zetmeel onder toepasselijke omstandigheden te laten reageren met een α -nitro-halogeenaalkaan.

VOORBEELD 12

De reactie van zetmeel met 1-chloor-2-nitroethaan

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 1-methyl-2-nitroethylzetmeel in voorbeeld 5, met dien verstande dat 30,22 g zetmeel en 3,03 g 1-chloor-2-nitroethaan (0,027 mol) ingezet zijn. Opbrengst 30,25 g 2-nitroethylzetmeel.

%N = 0,31%, ds = 86,71%

30 VOORBEELD 13

De reactie van zetmeel met 1-chloor-2-nitropropan

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 1-methyl-2-nitroethylzetmeel in voorbeeld 5, met dien verstande dat 188,84 g zetmeel en 13,26 g 1-chloor-2-nitropropan (0,107 mol) ingezet zijn. Opbrengst 188,69 g 2-nitropropylzetmeel.

T_{gel} = 53,54°C, %N = 0,49%, ds = 87,25%

9401811

VOORBEELD 14

De reactie van zetmeel met 1-chloor-2-nitrobutaan

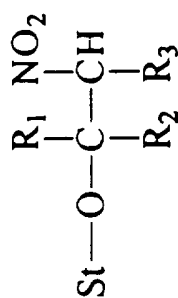
De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 2-nitropropylzetmeel in voorbeeld 1, met dien verstande dat 100,62 g zetmeel en 4,83 g 1-chloor-2-nitrobutaan (0,035 mol) ingezet zijn. Opbrengst 101,13 g 2-nitrobutylzetmeel.
 $T_{\text{gel}} = 56,67^{\circ}\text{C}$, %N = 0,42%, ds = 86,84%

VOORBEELD 15

10 *De reactie van zetmeel met 2-chloor-3-nitropentaa*

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 1-methyl-2-nitroethylzetmeel in voorbeeld 5, met dien verstande dat 99,62 g zetmeel en 7,40 g 2-chloor-3-nitropentaa
15 (0,049 mol) ingezet zijn. Opbrengst 98,98 g 1-methyl-2-nitrobutylzetmeel.
 $T_{\text{gel}} = 61,08^{\circ}\text{C}$, %N = 0,27%, ds = 85,80%

In tabel 3 wordt een overzicht gegeven voor suspensiereacties van zetmeel met verschillende α -nitro-
20 halogeenalkanen.

Tabel 3. Overzicht van suspensiereacties van zetmeel met α -nitrohalogeenukanen.

nitroalkyl/zetmeelderivaat	reagens	R ₁	R ₂	R ₃	%N	m.s.	T _{gel}	m.s./ m.s. _{max}	Voorbeeld Nr.
zetmeel (referentie))	--	--	--	--	--	--	63,53	--	--
2-nitroethylzetmeel	1-chloor-2-nitroethaan	H	H	H	0,31	0,036	--	0,21	12
2-nitropropylzetmeel	1-chloor-2-nitropropaan	H	H	CH ₃	0,49	0,058	53,54	0,55	13
2-nitrobutylzetmeel	1-chloor-2-nitrobutaan	H	H	C ₂ H ₅	0,42	0,050	56,67	0,77	14
1-methyl-2-nitrobutylzetmeel	2-chloor-3-nitropentaan	H	CH ₃	C ₂ H ₅	0,12	0,014	62,50	0,15	15

Het tamelijk lage rendement van de suspensiereactie van zetmeel met 1-chloor-2-nitro-ethaan (voorbeeld 12) wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de instabiliteit van het *in situ* gevormde nitroetheen (anionische polymerisatie (oligomerisatie) tot polynitroetheen). Uitgaande van α -nitrohalogeenalkanen is ook in dit geval het rendement van *in situ* gevormde 2-nitro-1-alkenen (de voorbeelden 12-14) hoger dan voor een *in situ* gevormd intern nitroalkeen (voorbeeld 15). De rendementen van de voorbeelden 12, 13 en 15 kunnen verhoogd worden door de reactie uit te voeren bij een lagere pH en een lagere concentratie Na_2SO_4 en H_2O .

In de voorbeelden 16 t/m 18 wordt de bereiding beschreven van een aantal nitroalkylzetmeelderivaten. Deze worden verkregen door zetmeel onder toepasselijke omstandigheden te laten reageren met een nitroalkeen.

VOORBEELD 16

De reactie van zetmeel met 2-nitropropeen

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 2-nitropropylzetmeel in voorbeeld 1 met dien verstande dat 201,62 g zetmeel en 7,13 g 2-nitropropeen (0,082 mol) ingezet zijn. Opbrengst 200,38 g 2-nitropropylzetmeel.

$T_{\text{gel}} = 50,54^\circ\text{C}$, %N = 0,50%, ds = 85,43%

VOORBEELD 17

De reactie van zetmeel met 2-nitro-1-buteen

De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 2-nitropropylzetmeel in voorbeeld 1 met dien verstande dat 250,26 g zetmeel en 10,10 g 2-nitro-1-buteen (0,100 mol) ingezet zijn. Opbrengst 254,14 g 2-nitrobutylzetmeel.

$T_{\text{gel}} = 52,41^\circ\text{C}$, %N = 0,49%, ds = 86,64%

VOORBEELD 18

De reactie van zetmeel met 3-nitro-2-penteen

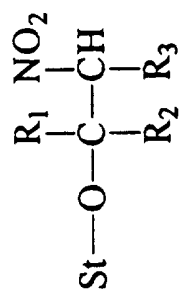
De reactieomstandigheden zijn gelijk aan de reactieomstandigheden zoals weergegeven voor de synthese van 1-methyl-2-nitroethylzetmeel in voorbeeld 5 met dien verstande dat 115,26 g zetmeel en 6,70 g 3-nitro-2-penteen (0,107 mol) ingezet zijn. Opbrengst 113,64 g 1-methyl-2-nitrobutylzetmeel.

9401811

$T_{gel} = 61,08^{\circ}\text{C}$, %N = 0,27%, ds = 89,12%

De stikstofgehalten, de geleringstemperaturen en de rendementen van de synthese van nitroalkylzetmeelderivaten door reactie van zetmeel met verschillende nitroalkenen staan
5 weergegeven in tabel 4.

Tabel 4. Overzicht van suspensiereacties van zetmeel met nitroalkenen



nitroalkylzetmeelderivaat	reagens	R ₁	R ₂	R ₃	%N	m.s.	T _{gel}	m.s./- m.s. _{max}	Voorbeeld Nr.
zetmeel (referentie)	--	--	--	--	--	--	63,53	--	--
2-nitropropylzetmeel	2-nitropropeen	H	H	CH ₃	0,50	0,060	50,54	0,79	16
2-nitrobutylzetmeel	2-nitro-1-buteen	H	H	C ₂ H ₅	0,49	0,059	52,41	0,79	17
1-methyl-2-nitrobutylzetmeel	3-nitro-2-penteen	H	CH ₃	C ₂ H ₅	0,27	0,032	61,08	0,34	18

Uit tabel 4 blijkt dat suspensiereacties van zetmeel met nitroalkenen hogere rendementen (m.s./m.s._{max}) geven indien 2-nitro-1-alkenen als reagens gebruikt worden (de voorbeelden 16 en 17).

- 5 Het rendement van de suspensiereactie van zetmeel met 3-nitro-2-penteen (voorbeeld 18) kan verhoogd worden door de reactie uit te voeren bij een iets lagere pH (10) en een lagere concentratie Na₂SO₄ en H₂O.

VOORBEELD 19

- 10 Dit voorbeeld illustreert de invloed van de substitutiegraad van de nitroalkylsubstituent op de geleringstemperatuur en het rendement (m.s./m.s._{max}) van de reactie.

- De reactieomstandigheden gekozen voor de synthese van de 2-nitrobutylzetmeelderivaten zoals vermeld in tabel 5 zijn
15 identiek aan de reactieomstandigheden voor de synthese van 2-nitrobutylzetmeel in voorbeeld 2.

- Tabel 5.** Invloed van de substitutiegraad van 2-nitrobutylzetmeel op de geleringstemperatuur en het rendement
20 (m.s./m.s._{max}) van de reactie.

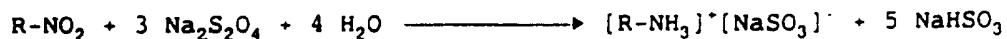
toegevoegd aan 160 g zetmeel	%N	m.s.	T _{gel}	m.s./m.s. _{max}
0,01 mol	0,10	0,018	60,41	0,86
0,02 mol	0,17	0,025	59,03	0,86
0,03 mol	0,27	0,034	57,67	0,86
0,05 mol	0,45	0,056	54,52	0,93
0,07 mol	0,62	0,073	51,47	0,93
0,09 mol	0,74	0,096	51,17	0,87
0,11 mol	0,91	0,113	47,97	0,88

- Uit tabel 5 blijkt dat een toenemende substitutiegraad
35 een duidelijke daling van de geleringstemperatuur (bepaald met een Differential Scanning Calorimeter) tot gevolg heeft. De totale hoeveelheid toegevoegde reagens lijkt weinig invloed te hebben op het rendement van de reactie.

In de voorbeelden 20 t/m 22 wordt de reductie beschreven van een nitroalkylzetmeelderivaat ($R-NO_2$) met natriumdithioniet ($Na_2S_2O_4$)

Reactie:

5



VOORBEELD 20

De reactie van 2-nitropropylzetmeel met $Na_2S_2O_4$ (pH=9)

10 24,98 g 2-nitropropylzetmeel (zie voorbeeld 16: %N = 0,50%,
T_{gel} = 50.54°C) wordt gesuspenderd in 50 ml H₂O. Aan de
suspensie wordt 10,01 g $Na_2S_2O_4$ (57 mmol) toegevoegd waarna met
een 1 M NaOH-oplossing de pH van de zetmeelsuspensie op 9
wordt ingesteld. Door toevoegingen van een 1 M NaOH-oplossing
15 wordt de pH constant gehouden. Na 20 uur roeren bij 20°C wordt
met een 0,5 N HCl oplossing geneutraliseerd tot pH=7. De
suspensie wordt gefiltreerd, goed gewassen met H₂O, vervolgens
in H₂O gesuspenderd en aangezuurd tot pH=3. Na filtreren en
wassen met H₂O wordt het produkt gedroogd aan de lucht.

20 Opbrengst 24,67 g.
T_{gel} = 57,93°C, %N = 0,37%, ds = 85,50%

VOORBEELD 21

De reactie van 2-nitropropylzetmeel met $Na_2S_2O_4$ (pH=7)

25 24,99 g 2-nitropropylzetmeel (zie voorbeeld 16: %N = 0,50%,
T_{gel} = 50.54°C) wordt gesuspenderd in 50 ml H₂O. Aan de
suspensie wordt 10,01 g $Na_2S_2O_4$ (57 mmol) toegevoegd. Door
toevoegingen van een 1 M NaOH oplossing (met een pH stat.
titrator) wordt de pH op een constante waarde van 7 gehouden.
Na 20 uur roeren bij 20°C wordt de suspensie gefiltreerd, goed
30 gewassen met H₂O, vervolgens in H₂O gesuspenderd en aangezuurd
tot pH=3. Na filtreren en wassen met H₂O wordt het produkt
gedroogd aan de lucht. Opbrengst 24,21 g.
T_{gel} = 57,07°C, %N = 0,47%, ds = 87,09%

35

9401811

VOORBEELD 22

De reactie van 2-nitropropylzetmeel met $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (pH=5,5)

24,92 g 2-nitropropylzetmeel (zie voorbeeld 16: %N = 0,50%,
 $T_{\text{gel}} = 50,54^\circ\text{C}$) wordt gesuspenderd in 50 ml H_2O . Aan de

5 suspensie wordt 10,06 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (57 mmol) toegevoegd. Met een
 0,5 N HCl-oplossing wordt de pH van de zetmeelsuspensie op 5,5
 ingesteld. Door toevoegingen van een 1 M NaOH oplossing (met
 een pH stat. titrator) wordt de pH op een constante waarde van
 5,5 gehouden. Na 20 uur roeren bij 20°C wordt de suspensie
 10 gefiltreerd, goed gewassen met H_2O , vervolgens in H_2O
 gesuspenderd en aangezuurd tot pH=3. Na filtreren en wassen
 met H_2O wordt het produkt gedroogd aan de lucht. Opbrengst
 23,36 g.

$T_{\text{gel}} = 58,48^\circ\text{C}$, %N = 0,44%, ds = 86,96%

15 In tabel 6 staat een overzicht gegeven van de reactie van
 2-nitropropylzetmeel met $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

20 Tabel 6. Reductie van 2-nitropropylzetmeel met $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bij
 verschillende pH waardes.

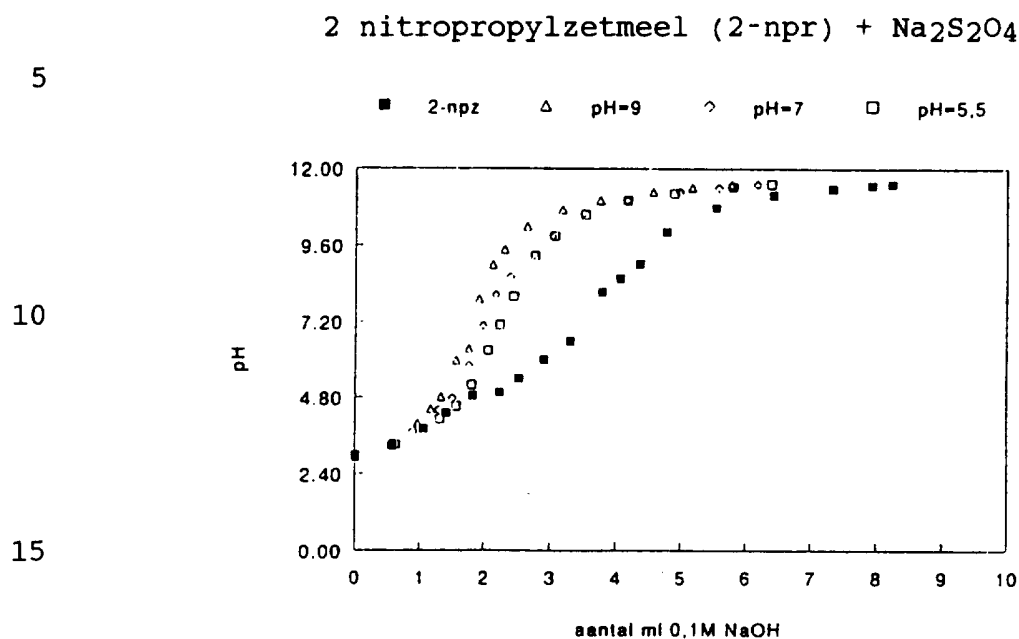
zetmeelderivaat	pH	T_{gel}	%N	Voorbeeld nr
2-nitropropylzetmeel (blanco)	--	50,54	0,50	16
2-nitropropylzetmeel + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	5,5	58,48	0,44	22
2-nitropropylzetmeel + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	7,0	57,07	0,47	21
2-nitropropylzetmeel + $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	9,0	57,93	0,37	20

30

Uit tabel 6 blijkt dat het stikstofgehalte van de
 gereduceerde zetmeelderivaten iets terugloopt. Verder is de
 sterk hoger liggende geleringstemperatuur van de gereduceerde
 35 nitroalkylzetmeelderivaten opmerkelijk. In figuur 1 staan de
 titratiecurves weergegeven van de reactie van 2-nitropropyl-
 zetmeel met $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

9401811

Figuur 1. Titratiecurves van bij diverse pH-waarden gereduceerd 2-nitropropylzetmeel (met $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)



20 Uit figuur 1 blijkt dat de titratiecurves van de gereduceerde nitroalkylzetmeelderivaten in belangrijke mate afwijkend zijn van de titratiecurve van de uitgangsstof (2-npz). De vorm van de curves wijst er namelijk op dat door de reductie een echte base is gevormd.

Conclusies

1. 2-Nitroalkylethers van natief of gemodificeerd zetmeel, welke ethers korrelvormig zijn, een gemiddeld molecuulgewicht hebben van ten minste 300.000 en eventueel verdere substituenten dragen op de alkylgroep.
- 5 2. 2-Nitroalkylethers volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de molaire substitutiegraad (m.s.) aan nitroalkylgroepen is gelegen tussen 0,005 en 0,3.
3. 2-Nitroalkylethers volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat zij nog kationogene of anionogene groepen dragen
- 10 op de alkylgroep.
4. Werkwijze voor het bereiden van 2-nitroalkylethers als gedefiniëerd in conclusies 1-3, met het kenmerk, dat men niet-verstijfseld natief of gemodificeerd zetmeel met een gemiddeld molecuulgewicht van ten minste 300.000 in een waterige
- 15 alkalische suspensie laat reageren met een eventueel gesubstitueerde nitroalkeenverbinding, waarbij de reactieomstandigheden zo worden gekozen dat de korrelvorm van het natieve of gemodificeerde zetmeel behouden blijft.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat men de
- 20 reactie uitvoert bij een temperatuur van ten hoogste 40°C en men in het reactiemilieu een pH van 7-11 in stand houdt.
6. Werkwijze volgens conclusie 4 of 5, met het kenmerk, dat de eventueel gesubstitueerde nitroalkeenverbinding in situ wordt geleverd via een in het reactiemilieu ingebracht α -nitro- β -
- 25 acyloxyalkaan of α -nitro- β -halogeenalkaan.
7. Ethers van natief of gemodificeerd zetmeel die zijn afgeleid van 2-nitroalkylethers volgens conclusies 1-3 of verkregen volgens de werkwijze van conclusies 4-6, welke afgeleide ethers worden gekenmerkt doordat de nitrogroep is
- 30 gereduceerd tot een aminogroep en eventueel tevens is omgezet met een verbinding die een kationogene of anionogene groep bevat.

8. Toepassing van 2-nitroalkylethers volgens conclusies 1-3 of
verkregen volgens conclusies 4-6 danwel daarvan afgeleide
ethers volgens conclusie 7 als kleefstof, als hulpstof in
boorspoelingen of als hulpstof bij de papierfabricage danwel
5 bij de fabricage van textielprodukten.

9401811