

C 13 k 1/00



## POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

# OPIS PATENTOWY

Nr 43797

Kl. 89 i, 1/01

**Vaessen — Schoemaker Holding N.V.**

Deventer, Holandia

### **Sposób otrzymywania roztworów amylozy**

Patent trwa od dnia 22 stycznia 1959 r.

Pierwszeństwo: 29 stycznia 1958 r. (Holandia).

Według patentów amerykańskich nr 2608723 i nr 2 656 571, amylozę można rozpuścić w wodnych roztworach niskich alkanoli przez ogrzewanie. Również duński patent nr 186969 — opublikowany 15 listopada 1956 r. ujawnia sposób rozpuszczania amylozy, w którym wodną zawiesinę amylozy ogrzewa się w ciągu krótkiego czasu w temperaturze powyżej 120°C, a otrzymany w ten sposób roztwór szybko ochładza się do temperatury nie przekraczającej 100°C.

Obecnie niespodziewanie wykryto, że roztwory amylozy można wytwarzać przez jej rozpuszczenie, o ile to jest potrzebne, zmieszanej z amylopektyną w roztworach wodnych, zawierających co najmniej 6%-wagowych jednego lub kilku związków, należących do grupy składającej się z formaldehydu i jego polimerów i glioksalu i jego polimerów.

Sposobem tym można otrzymać bardzo stę-

żone roztwory amylozy. W praktyce górną granicę stężenia amylozy określa się tylko lepkością roztworu i czasem trwania rozpuszczania. Przy stężeniach powyżej 50% lepkość gwałtownie wzrasta i osiąga bardzo wysokie wartości. Jednakże, także te bardzo stężone roztwory pozostają przezroczyste (klarowne). Czas trwania rozpuszczania również wzrasta gwałtownie w miarę zwiększania stężenia.

Jako substancje dające formaldehyd i glioksal można wymienić paraformaldehyd, trioksan i poliglioksal. Można także stosować mieszaninę z dwu lub kilku wymienionych powyżej aldehydów i substancji dających aldehydy. Maksymalne stężenie aldehydu znajdującego się w roztworze jest oznaczone wyłącznie przez jego rozpuszczalność.

Dalszą korzyścią sposobu według wynalazku jest to, że nie potrzeba prowadzić rozpuszczania w temperaturze wyższej od temperatury

wrzenia tak, że nie potrzebne jest stosowanie ciśnienia wyższego od atmosferycznego. 10%-owy roztwór amylozy można już otrzymać w temperaturze około 70–75°C w ciągu 15 minut. Jednakże już i w pokojowej temperaturze następuje także pewne rozpuszczanie, które zachodzi pod wpływem absorpcji światła. Szybkość rozpuszczania w temperaturze pokojowej jest oczywiście zbyt powolna dla celów praktycznych, tak że najkorzystniejszym jest stosowanie wyższych temperatur, zwłaszcza powyżej 70°C.

Jak już stwierdzono, czas rozpuszczania jest w dużej mierze zależny od stężenia amylozy i od temperatury. W rzeczywistości rozpuszczanie przyspiesza się przez mieszanie. Szybkość mieszania nie odgrywa roli, lecz oczywiście nie może być zerowa.

Roztwory otrzymane sposobem według wynalazku są bardzo trwałe; np. pozostają przezroczyste nawet, jeśli się je przechowuje w ciągu kilku miesięcy.

Otrzymane roztwory można stosować do wszelkich celów. Na przykład można je formować lub wytłaczać w formie przezroczystych błon i można je także prążyć w kąpeli odpowiedniego związku, w celu otrzymania błon lub włókna. Jeżeli jest to potrzebne, otrzymane błony można traktować amoniakiem w celu usunięcia obecnego formaldehydu, o ile taki jest.

Ponieważ nie zawsze można wzrokowo ustalić, czy amyloza rozpuściła się całkowicie, w przytoczonych poniżej przykładach zastosowano kolorymetr i lepkościomierz Drage'a, w celu ustalenia czy jest to dyspersja, czy też żel lub roztwór. Roztwór absorbuje znacznie mniej światła i na ogół ma mniejszą lepkość od dyspersji lub żelu. Zmiana w absorpcji światła i w lepkości jest wystarczająco ostra dla wyraźnego odróżnienia dyspersji lub żelu z jednej strony, od roztworu z drugiej.

Przytoczone przykłady łącznie z wykresami przedstawiają wynalazek, nie ograniczając jednakże jego zakresu. Fig. 1 przedstawia wykres lepkości roztworów otrzymanych sposobem według wynalazku w zależności od ich stężenia. Fig. 2a, 2b i 2c stanowią wykresy obrazujące wpływ stężenia formaldehydu na rozpuszczanie się amylozy. Fig. 3 przedstawia wykres obrazujący wpływ temperatury na rozpuszczanie się amylozy w określonym czasie.

Przykład I. Znajdującą się w handlu formalinę o zawartości 36%-wagowych aldehydu umieszcza się w kolbie (okrągłodennej)

kulistej, zaopatrzonej w mieszadło i w chłodnicę zwrotną. Następnie dodaje się mieszając 25 g amylozy na każde 100 ml roztworu formaldehydu. Jak wynika z analizy, użyta amyloza ma czystość 97,5%. Następnie przy ciągłym mieszaniu, ogrzewa się mieszaninę na łaźni olejowej. Po 10–15 minutach otrzymuje się przezroczysty roztwór żółtawo-brązowy, który po oziębieniu i przy dłuższym przechowywaniu zachowuje swą przejrzystość.

W całkowicie taki sam sposób wytwarza się roztwory mieszanin amylozy z amylopektyną w stosunkach wagowych 70:30, 50:50 i 30:70, stosując niezmiennie 25 g mieszaniny na 100 ml roztworu formaldehydowego. Następuje tutaj trochę szybsze rozpuszczanie, aniżeli w przypadku stosowania samej amylozy.

Przykład II. Próbowano ustalić górną granicę stężenia amylozy w roztworze o zawartości 36%-wagowych formaldehydu. Zastosowano ten sam aparat co w przykładzie I. W tym przypadku kolba była wyposażona także w termometr. W sposób, jak opisano w przykładzie I przygotowano 30%-wy roztwór amylozy w roztworze formaldehydu w temperaturze 95°C. Czas rozpuszczania wyniósł około 30 minut. Następnie zwiększano stężenie amylozy przez zwiększenie o 5%, zachowując powyżej podaną temperaturę i tę samą szybkość mieszania. Czas trwania rozpuszczania po każdym zwiększeniu stężenia amylozy zmieniał się od 30 do 60 minut. W ten sposób otrzymano roztwory trwałe, przejrzyste o stężeniu amylozy dochodzącym do 75%. Dalsze zwiększenie stężenia tym sposobem nie było możliwe, a to na skutek bardzo dużej lepkości. Zamiast tego odparowano powoli i bardzo ostrożnie na łaźni wodnej roztwory amylozy o stężeniu 70–75%. Roztwory coraz bardziej zagęszczane bynajmniej nie stawały się mętne. W wyniku otrzymano prawie suchą, grubą, przezroczystą błonę.

Na fig. 1 na osi rzędnych oznaczono lepkość roztworów, a na osi odciętych stężenia. Lepkość oznaczona w temperaturze 65°C, naprężenie ścinające — 5000 dyn/cm<sup>2</sup>.

Przykład III. Dla różnych stężeń amylozy oznaczono minimalne stężenie formaldehydu przy którym następuje rozpuszczenie. Przeprowadzono to przez oznaczenie lepkości, absorpcji światła i ekstynkcji. Wyniki pokazane są na wykresach. Fig. 2a, 2b i 2c, na których te wyżej wymienione trzy właściwości oznaczono na osi rzędnych, a stężenie formaldehydu na osi odciętych. Stężenie amylozy wy-

nosiło 20, bądź 1 i 10% wagowych. Rozpuszczanie następuje zawsze w temperaturze 100°C. Jak wynika z tych wykresów, minimalne stężenie formaldehydu wynosi od 6—10% objętościowych.

Przykład IV. W przykładzie tym oznaczono wpływ temperatury na rozpuszczanie, przy czym parametry czasu i stężenia były stałe. Obserwowano, jak dalece będzie postępowało rozpuszczanie się 10 g amylozy w 100 ml 40%-wego objętościowo roztworu formaldehydu w różnych temperaturach w ciągu 15 minut. Wyniki uwidocznione są na wykresie według fig. 3, na którym wyniki widzialnej obserwacji są podane dodatkowo przy lepkości, absorpcji i esktynkji. Oczywiście nie można na podstawie tego wykresu wyciągnąć wniosku, że amyloza nie będzie mogła rozpuścić się w roztworze formaldehydu w temperaturze poniżej 70°C. W rzeczywistości w innych doświadczeniach ustalono za pomocą pomiaru absorpcji światła, że przy dłuższym przechowywaniu w temperaturze pokojowej następuje pewne rozpuszczenie. Całkowity czas rozpuszczania przypuszczalnie jest rzędu wielkości kilkuset godzin.

Przykład V. Przeprowadzono 2 porównawcze doświadczenia, przy czym w każdym z nich rozpuszczono po 25 g amylozy w 100 ml 36%-wego wagowo roztworu formaldehydu. W pierwszym doświadczeniu rozpuszczanie prowadzono przy szybkim mieszaniu, a w drugim przy powolnym; w obu doświadczeniach pozostałe warunki rozpuszczania były identyczne. Nie stwierdzono żadnej różnicy w szybkości rozpuszczania, jak to wynikało z lepkości i absorpcji światła, które w obu doświadczeniach również były identyczne.

Przykład VI. W przykładzie tym uodwodniono, że najlepsze wyniki w sposobie według wynalazku otrzymuje się przeprowadzając rozpuszczanie za pomocą ogrzewania w temperaturze nie wyższej aniżeli 100° C pod ciśnieniem atmosferycznym. Przeprowadzono dwa doświadczenia stosując 25 g amylozy, 15 g 36%-wagowo roztworu formaldehydu i 60 g wody (obliczonej na suchą amylozę). W pierwszym doświadczeniu substancje te umieszczono w autoklawie, a w drugim ogrzewano na łaźni olejowej.

Po 10 minutach ogrzewania pod ciśnieniem 6 at roztwór usunięto z autoklawu. W drugim doświadczeniu rozpuszczanie przeprowadzono, jak w przykładzie II. Obydwa roztwory zawierały po 25% wagowych amylozy i około 7,2% wagowych formaldehydu. Lepkości ich oznaczone za pomocą lepkościomierza Drage'a i pod naprężeniem ścinającym—15.000 dyn/cm<sup>2</sup>, wynosiły odpowiednio 120 i 880 poise'ów. Wskazuje to, że w drugim doświadczeniu nastąpił mniejszy rozpad łańcucha amylozy, niż w doświadczeniu pierwszym.

Przykład VII. W zupełnie ten sam sposób, jaki podano w przykładzie I przygotowuje się 25%-owe roztwory amylozy i mieszanin amylozy z amylopektyną w wodnych roztworach gliksalu, paraformaldehydu, trójoksanu i poliglikssalu. Wyniki są zupełnie podobne do wyników otrzymanych z formaldehydem, także minimalne stężenie gliksalu odpowiada minimalnemu stężeniu formaldehydu.

Jest oczywiste, że przytoczone przykłady służą tylko do objaśnienia wynalazku, nie ograniczając jego zakresu.

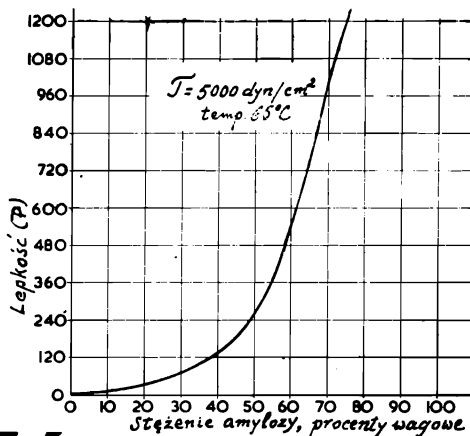
#### Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania roztworów amylozy, znamienny tym, że rozpuszcza się amylozę lub mieszaninę amylozy z amylopektyną w roztworach wodnych, zawierających co najmniej 6%-wagowych związków należących do grupy składającej się z formaldehydu i jego polimerów oraz gliksalu i jego polimerów.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że proces rozpuszczania prowadzi się w temperaturze od 70° do 100° C.
3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że otrzymany roztwór poddaje się następnie obróbce, celem usunięcia z niego wody, przy czym otrzymuje się ukształtowane przedmioty.

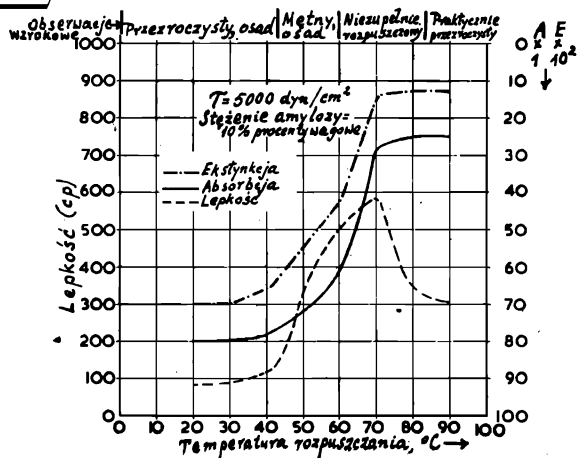
Vaessen-Schoemaker Holding N.V.

Zastępca: inż. Józef Felkner  
rzecznik patentowy

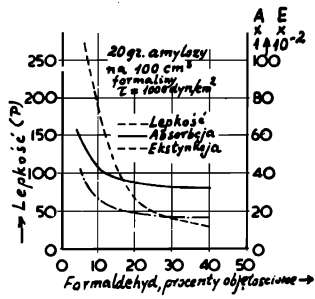
**Fig. 1**



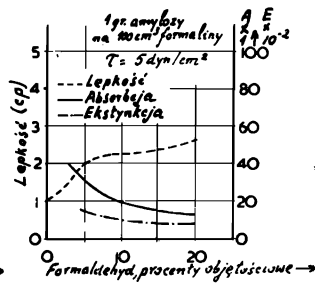
**Fig. 3**



F3g-2a



F3g-2b



F3g-2c

