



(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

86864

C (45) Patenti on julkaistu
Patentti- ja rekisterihallitus
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08B 31/12, 11/04, D 21H 17/24, C 07C 43/30,
217/40, 233/18, C 07D 303/24, 317/14, 319/06, 407/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 870631
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 13.02.87
(24) Alkuperäisyys - Löpdrag 13.02.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 15.08.87
(44) Nähtäväksipäätös ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad 15.07.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet
14.02.86 US 829675 P

(71) Hakija - Sökande

1. National Starch and Chemical Corporation, Finderne Avenue, P.O. Box 6500, Bridgewater,
N.J. 08807, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Solarek, Daniel B., 521 Andrea Avenue, Somerville, N.J. 08876, USA, (US)
2. Jobe, Patrick G., 21 Sunnywood Drive, Westfield, N.J. 07090, USA, (US)
3. Tessler, Martin M., 507 Darwin Boulevard, Edison, N.J. 08817, USA, (US)
4. Billmers, Robert L., RD 1, Box 274, Stockton, N.J. 08859, USA, (US)
5. Lamb, Diane J., 521 N. 25th #16, Lincoln, Nebr. 68503, USA, (US)
6. Tsai, John Ji-Hsiung, 94 Royce Brook Road, Belle Mead, N.J. 08502, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Borenus & Co Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Aldehydiryhmiä sisältävät polysakkaridijohdannaiset, niiden valmistus vastaavista
asetaaleista ja niiden käyttö paperin lisäaineena
Polysackaridderivat, som innehåller aldehydgrupper, deras framställning ur motsvarande
acetaler och deras användning som papperstillsetsmedel

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US A 3978087 (C 07D 319/04)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu polysakkaridialdehydeihin, joilla on kaava

Sacch-O-CH₂-CH=CH-CHO, Sacch-O-CH₂-C≡C-CHO,

Sacch-O-CH₂-CH=CH₂-CH₂-N⁺(R¹¹)-(CH₂-CHO)_n, Sacch-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-R¹³-CHO

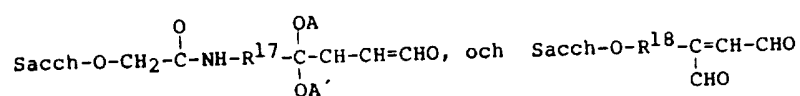
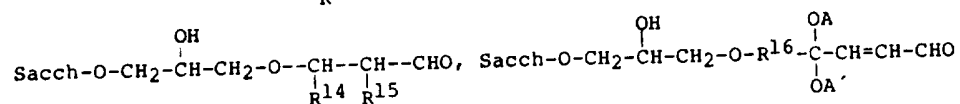
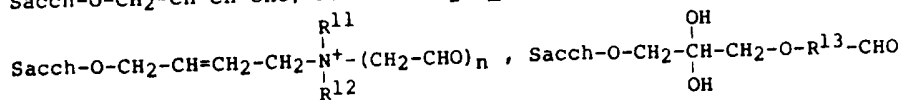
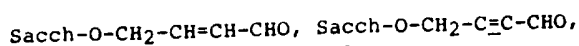
Sacch-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-CH(R¹⁴)-CH(R¹⁵)-CHO, Sacch-O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O-R¹⁶-C(OA)-CH=CH-CHO

Sacch-O-CH₂-C(=O)-NH-R¹⁷-C(OA)-CH=CH-CHO, ja Sacch-O-R¹⁸-C(=O)-CH=CH-CHO

esimerkiksi tärkkelys-, selluloosa- tai kumialdehydeihin, ja joilla paperiin
saadaan märkälujuuutta, kuivalujuutta tai tilapäistä märkälujuuutta. Ne valmis-
tetaan ei-hapettavalla menetelmällä, joka käsittää polysakkaridiperustan saat-
tamisen reagoimaan alkalien läsnäollessa johdannaisia muodostavan asetaalireag-
enssin kanssa, minkä jälkeen saatu asetaali hydrolysoidaan asettamalla pH
pienemmäksi kuin 7, edullisesti alueelle 2...4. Esitetyissä kaavoissa n on
1...3; R¹¹ ja R¹² ovat toisistaan riippumatta alkyyli-, aryyli-, aralkyyli-
tai alkaryyliryhmä, kun n on 1, R¹¹ tai R¹² on jokin edellä mainituista ryh-
mistä, kun n on 2, tai R¹¹ ja R¹² eivät ole läsnä, kun n on 3; R¹³ on alkyyli-

ryhmä, joka sisältää valinnaisesti eetterisidoksen, tai aralkyyli-ryhmä; R¹⁴ ja R¹⁵ ovat toisistaan riippumatta vety tai metyyli-ryhmä; R¹⁶, R¹⁷ ja R¹⁸ ovat toisistaan riippumatta alkyyli-ryhmä; ja A sekä A' ovat alempia alkyyli-ryhmiä tai ne muodostavat yhdessä vähintään 5-jäsenisen syklisen asetaalin.

Uppfinningen avser polysackaridaldehyder med formeln



såsom stärkelse-, cellulosa- och gummi-aldehyder, och vilka är användbara för att ge papper våt, torr eller temporär styrka. De framställs genom en icke-oxidativ metod, som omfattar reaktion av polysackaridbasen, i närvaro av en alkali, med en derivatiserande acetalreagens och därefter hydrolysering av acetalen genom att justera pH till mindre än 7, fördelaktigt 2...4. I formelerna betecknar n 1...3; R¹¹ och R¹² är oberoende av varandra alkyl-, aryl-, aralkyl- eller alkarylgrupper när n är 1; R¹¹ eller R¹² är en av nämnda grupper när n är 2; och R¹¹ och R¹² är inte närvarande när n är 3; R¹³ är en alkylgrupp, som valbart innehåller en eterbindning, eller en aralkylgrupp; R¹⁴ och R¹⁵ är oberoende av varandra väte eller en metylgrupp; R¹⁶, R¹⁷ och R¹⁸ är oberoende av varandra alkylgrupper; och A och A' är lägre alkyler eller bildar tillsammans en cyklisk acetal med minst 5 ringatomer.

Aldehydiryhmiiä sisältävät polysakkaridijohdannaiset, niiden valmistus vastaavista asetaaleista ja niiden käyttö paperin lisäaineena

Polysackaridderivat, som innehåller aldehydgrupper, deras framställning ur motsvarande acetaler och deras användning som papperstillsatsmedel

Keksintö kohdistuu aldehydiryhmiiä sisältäviin polysakkaridijohdannaisiin sekä asetaalijohdannaisiin, joita käytetään niiden valmistamiseen. Keksintö kohdistuu lisäksi näiden kationisten, aldehydiryhmiiä ja asetaaliryhmiiä sisältävien johdannaisten käyttöön paperin lisäaineina.

Ohessa käytetty käsite "paperi" kattaa arkkimaiset massat ja valetut tuotteet, jotka on valmistettu mahdollisesti luonnollisista lähteistä peräisin olevista kuitupitoisista selluloosamateriaaleista tai synteettisistä aineista, kuten polyamideista, polyestereistä ja polyakryylihartseista, tai mineraalikuuduista, kuten asbestista ja lasista. Keksinnössä voidaan käyttää lisäksi papereita, jotka on valmistettu selluloosapitoisten ja synteettisten materiaalien yhdistelmistä. Myös kartonki sisältyy laajaan käsitteeseen "paperi".

Hapettavia ja ei-hapettavia menetelmiä on käytetty aldehydiryhmien liittämiseksi polysakkarideihin, kuten tärkkelyksiin, kumeihin ja selluloosiin. Käytettyihin hapettaviin menetelmiin on kuulunut käsitteleminen perjodihapolla, perjodaateilla tai alkalimetallien ferraateilla. Katso US-patenttijulkaisu 3 086 969 (myönnetty huhtikuun 23. päivänä 1963, nimellä J. E. Slager), jossa kuvataan parannettu menetelmä dialdehydipolysakkaridin (esimerkiksi tärkkelyksen) valmistamiseksi käyttäen perjodihappoa; US-patenttijulkaisu 3 062 652 (myönnetty marraskuun 6. päivänä 1962 nimellä R. A. Jeffreys et al.), jossa kuvataan dialdehydikumien (esimerkiksi akaasia-, pektiini- ja guaarikumin) valmistaminen käyttäen perjodaattia tai perjodihappoa; sekä US-patenttijulkaisu 3 632 802 (myönnetty tammi-

kuun 4. päivänä 1972 nimellä J.N.BeMiller et al.), jossa kuvataan menetelmä hiilihydraatin (esimerkiksi tärkkelyksen tai selluloosan) hapettamiseksi alkalimetallin ferraatilla.

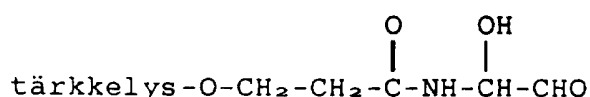
Edellä mainituissa menetelmissä aldehydiryhvät muodostetaan hapettamalla renkaassa ja/tai sivuketjussa sijaitsevat hydroksyyli-ryhmät. Käsittely perjodihapolla tai perjodaatilla hapettaa selektiivisesti renkaan hiiliatomeihin liittyneet vierekäiset sekundääriset hydroksyyli-ryhmät (esimerkiksi 2,3-glykolirakenteet), katkaisee renkaan, ja johtaa "niinkutsuttuun" dialdehydijohdannaiseen, joka on pääasiallisesti hydratoitunut hemialdaali, sekä molekyylin sisäisiin ja molekyylien välisiin hemiasetaaleihin. Hiilihydraattien käsitteleminen alkalimetallien ferraateilla hapettaa selektiivisesti sivuketjussa olevan primäärin alkoholiryhmän katkaisematta rengasta tai hapettamatta renkaan hydroksyyli-ryhmiä.

Hapettavan menetelmän haittoja ovat hajoaminen molekyyli-painoltaan pienemmiksi tuotteiksi sekä karboksyyli-ryhmien muodostuminen sen seurauksena, että aldehydiryhvät hapettuvat edelleen. US-patenttijulkaisussa 3 553 193 (myönnetty tammikuun 5. päivänä 1973 nimellä D.H. LeRoy et al.) kuvataan menetelmä tärkkelyksen hapettamiseksi käyttäen alkalimetallin bromiittia tai hypobromiittia huolellisesti säädetyissä olosuhteissa. Tuloksena olevan dialdehydin esitetään sisältävän olennaisesti suuremman osuuden karbonyyli-ryhmiä (eli aldehydiryhmiä) kuin karboksyyli-ryhmiä. Julkaisussa kuvataan samoin menetelmä tärkkelysjohdannaisten (esimerkiksi alkoksiloidun tärkkelyksen kuten dihydroksipropyylitärkkelyksen) sivuketjujen selektiiviseksi hapettamiseksi samoissa käsittelyolosuhteissa, jolloin renkaissa olevat tärkkelyksen hydroksiryhmät, jotka eivät ole muuttuneet johdannaisikseen, jäävät olennaisesti hapettumatta.

Karboksyyli-ryhmien läsnäolo aldehyditärkkelyksissä aiheuttaa lukuisia haittoja aldehydisubstitution asteen ilmeisen pienemisen lisäksi. Näihin haittoihin kuuluu hydrofiilisten ominaisuuksien ilmaantuminen karboksyyli-ryhmien johdosta, katio-

nien ja anionien välisen suhteen järkkäminen käytettäessä kationista tärkkelysperustaa (kuten paperinvalmistuksen useimmissa märkääpään sovellutuksissa), sekä suolojen mahdollinen muodostuminen (edellä mainituissa paperinvalmistukseen liittyvässä lopullisessa käytössä), mikä saattaa aiheuttaa ionisia ristisidoksia.

Ei-hapettavat menetelmät käsittävät tyypillisesti polysakkaridin ja aldehydiryhmiä sisältävän reagenssin välisen reaktion. Katso US-patenttijulkaisu 3 519 618 (myönnetty heinäkuun 7. päivänä 1970 nimellä S.M. Parmerter) sekä US-patenttijulkaisu 3 740 391 (myönnetty kesäkuun 19. päivänä 1973 nimellä L.L. Williams et al.), joissa käsitellään tärkkelysjohdannaisia, sekä US-patenttijulkaisu 2 803 558 (myönnetty elokuun 20. päivänä 1957 nimellä G.D. Fronmuller), jossa käsitellään kumijohdannaisia. Parmerterin mukaan tärkkelysjohdannainen valmistetaan antamalla tärkkelyksen reagoida tyydyttymättömän aldehydin (esimerkiksi akroleiinin) kanssa ja sen rakenne on tärkkelys-O-CH(R)-CH(R)-CHO, missä R ja R ovat vety, alempi alkyyli tai halogeeni. Williamsin mukaan tärkkelysjohdannainen valmistetaan antamalla tärkkelyksen reagoida akryyliamidin kanssa, mitä seuraa reaktio glyoksaalin kanssa, ja sen rakenne on



Fronmullerin mukainen kumijohdannainen valmistetaan käsittelemällä kuivaa kumia (esimerkiksi Johanneksen leipäpuun kumia tai guarikumia) peretikkahapolla viskositeetin pienentämiseksi, neutraloimalla, ja antamalla sen tämän jälkeen reagoida glyoksaalin kanssa. Myös vesiliukoisia selluloosaeettereitä (esimerkiksi hydroksietyyli-selluloosa) on saatettu reagoimaan glyoksaalin tai urea-formaldehydin kanssa aldehydiryhmiä sisältävien johdannaisten saamiseksi.

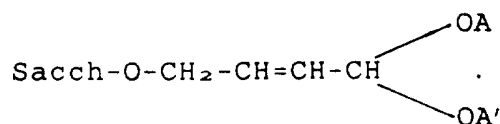
Menetelmän, jossa aldehydiryhmiä liitetään suoraan käyttäen aldehydiryhmiä sisältävää reagenssia, eräänä haittana on ris-

tisidosten mahdollinen muodostuminen johdannaiseen ennen sen käyttöä. Tämä on erityisen haitallista siinä tapauksessa, kun tuotteilla halutaan parantaa paperin hetkellistä märkälujuutta perustuen tuotteiden ja selluloosakuitujen väliseen, ristisidoksia tuottavaan reaktioon. Williamsin patenttijulkaisussa (mainittu edellä) tarkoitetaan tätä ongelmaa, kun siinä huomautetaan, että glyksaloitujen polymeerien liuokset "ovat stabiileja vähintään viikon verran, kun ne laimennetaan siten, että kiintoainepitoisuus on 10 paino-% ja kun niiden pH asetetaan arvoon 3" (katso palsta 3, rivit 60...63). Parmerterin patenttijulkaisussa huomautetaan, että tärkkelysaldehydi on "olennaisesti ristositoutumaton rakeinen tärkkelysjohdannainen", ja siinä tarkastellaan ristositoutumattoman piirteen merkitystä (katso palsta 2, rivit 40...45).

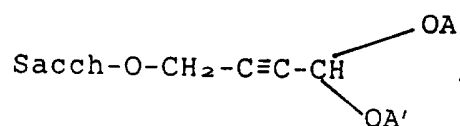
Näin ollen alalla esiintyy tarvetta saada aikaan aldehydiryhmiä sisältäviä polysakkaridijohdannaisia, joissa ei ole ristisidoksia.

Keksinnössä saadaan aikaan seuraavat aldehydiryhmiä sisältävät polysakkaridijohdannaiset sekä vastaavat asetaaliryhmiä sisältävät polysakkaridijohdannaiset.

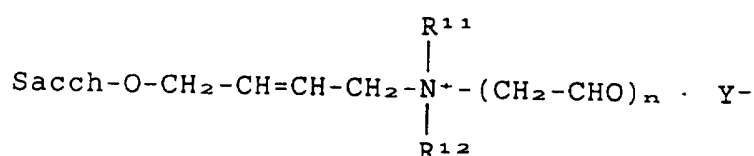
1. Aldehydiryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava $\text{sacch-O-CH}_2\text{-CH=CH-CHO}$, sekä asetaaliryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



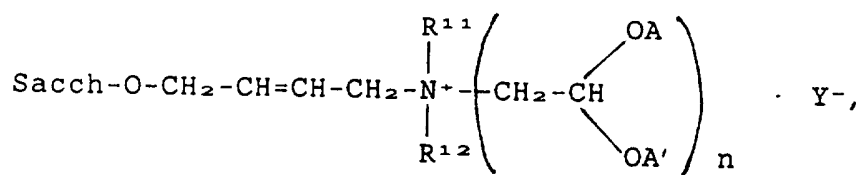
2. Aldehydiryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava $\text{sacch-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CHO}$, sekä asetaaliryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



3. Aldehydiryhmä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava

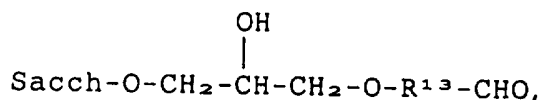


sekä asetaaliryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava

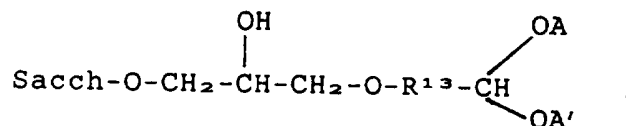


missä $n=1$ kun sekä R^{11} että R^{12} on läsnä, ja $n=2$ kun ainoastaan R^{11} tai R^{12} on läsnä.

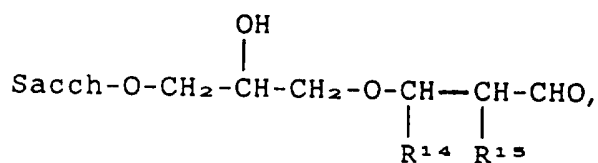
4. Aldehydiryhmä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



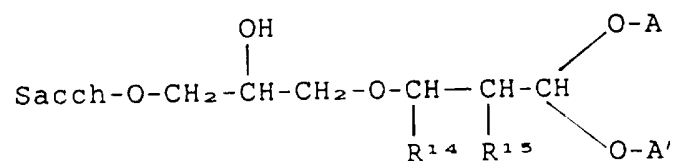
sekä asetaaliryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



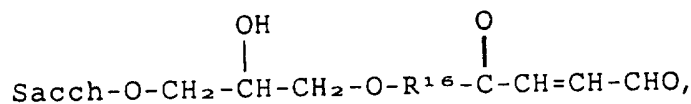
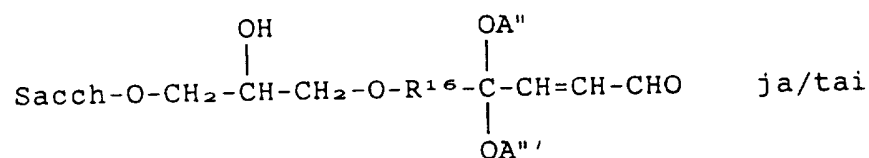
5. Aldehydiryhmä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



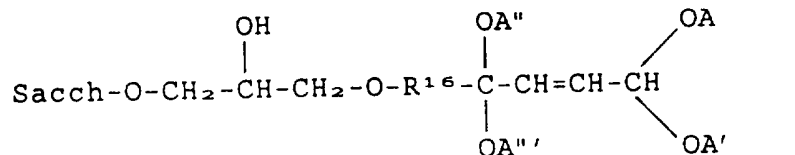
sekä asetaaliryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



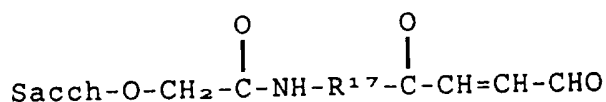
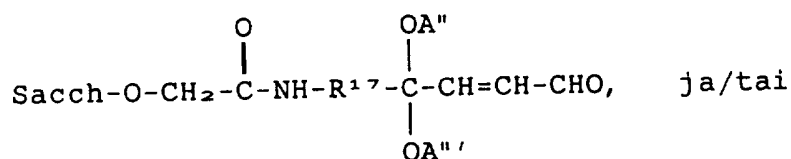
6. Aldehydiryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



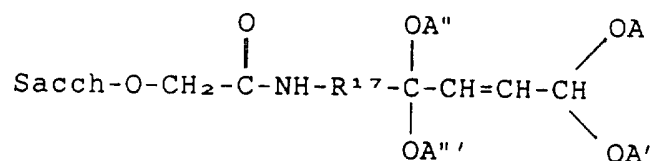
sekä asetaaliryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



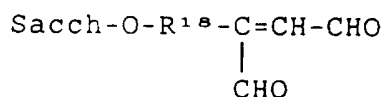
7. Aldehydiryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



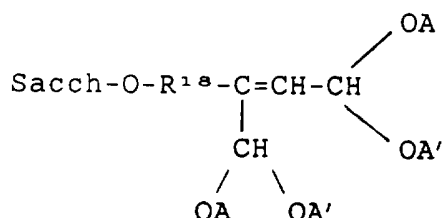
sekä asetaaliryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



8. Aldehydiryhmä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



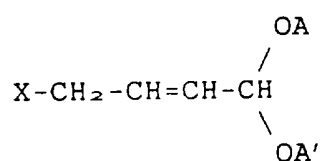
sekä asetaaliryhmä sisältävä polysakkaridijohdannainen, jolla on kaava



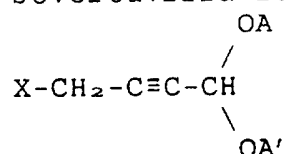
Edellä esitetyissä kaavoissa Sacch-O- tarkoittaa polysakkaridimolekyyliä (missä sakkaridiyksikköön kuuluvan hydroksyyli-ryhmän vety on korvattu esitetyllä tavalla); R^{11} ja R^{12} ovat toisistaan riippumatta alempi alkyyliryhmä, edullisesti metyyli; R^{13} on alkyyliryhmä, joka sisältää valinnaisesti eetterisidoksen; R^{14} ja R^{15} ovat toisistaan riippumatta vety tai metyyli; R^{16} , R^{17} ja R^{18} ovat alkyleeni, edullisesti alempi alkyleeni, mieluiten metyleeni; A, A', A'' ja A''' ovat toisistaan riippumatta alempi alkyyliryhmä tai A ja A' muodostavat yhdessä 5- tai 6-jäsenisen syklisen asetaalin; ja Y on anioni, kuten halogenidi, sulfaatti tai nitraatti. Polysakkaridimolekyyliä voidaan muuntaa liittämällä siihen kationisia, anionisia, ei-ionisia, amfoteerisia ja/tai kahtaisionisia substituotuvia ryhmiä. Ohessa käytettyjen käsitteiden "kationinen" ja "anioninen" on tarkoitus kattaa kationogeeniset ja anionogeeniset ryhmät, ja käsitteellä "reaktiiviset substituentit" tarkoitetaan substituentteja, jotka reagoivat polysakkaridin kanssa muodostaen kovalenttisen sidoksen.

Aldehydit valmistetaan hydrolysoimalla vastaava asetaali pH-arvossa, joka on alle 7, edullisesti 5 tai pienempi, edullisimmin 2,0...4. Asetaalit valmistetaan saattamalla polysakkaridi reagoimaan asetaaliryhmiä sisältävän reagenssin kanssa, jolloin saadaan eetterijohdannainen, ja se valitaan epoksidin, halogeenihydridin, etyleenisesti tyydyttymättömän ryhmän ja halogeenin muodostamasta ryhmästä.

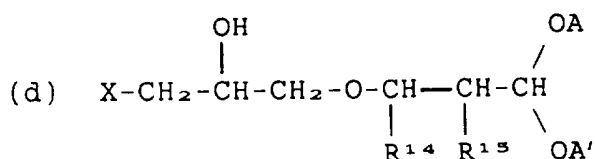
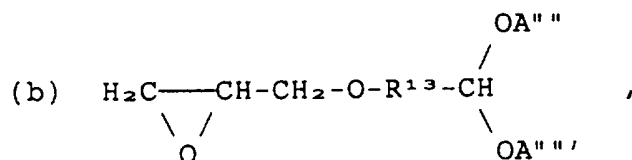
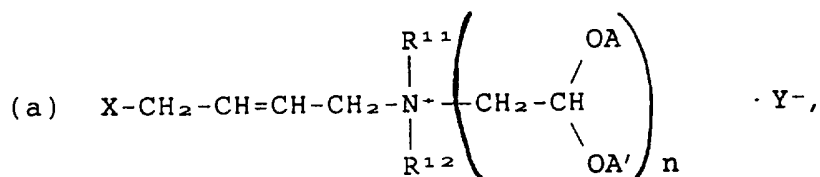
Tyypillisillä, kohdan 1. asetaaliryhmiä sisältävien johdannaisten valmistamiseen soveltuvilla reagensseilla on kaava

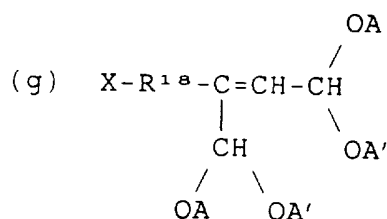
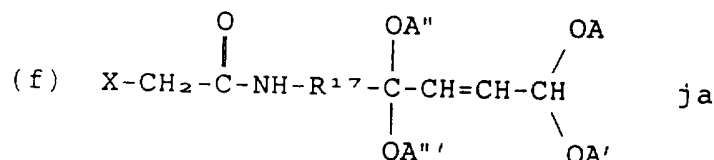
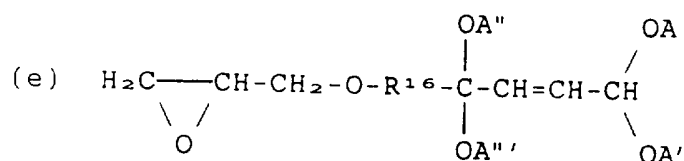


ja kohdan 2. asetaaliryhmiä sisältävien johdannaisten valmistamiseen soveltuvilla reagensseilla on kaava



Keksinnön kohteena ovat myös asetaaliryhmiä sisältävät reagenssit (joista eräät ovat syklisiä asetaaleja) kohdissa 3., 4. ja 5. esitettyjen, asetaaliryhmiä sisältävien johdannaisten valmistamiseksi. Näillä reagensseilla on seuraavat kaavat:





missä R^{11} , R^{12} , R^{13} ja $\text{R}^{14} \dots \text{R}^{18}$ ja A , A' , A'' ja A''' ovat edellisten määritelmien mukaisia, A'''' ja A''''' tarkoittavat alempaa alkyyliä ja X on halogeeni, mielellään kloori tai bromi.

Kohdan (a) mukaiset, asetaaliryhmän sisältävät reagenssit voidaan valmistaa tavanomaisesti dihalogeenibuteenin ja sopivan amiinin, tyypillisesti tertiäärisen amiinin, välisellä reaktiolla orgaanisessa liuottimessa. Tämä reaktio kuvataan esimerkiksi julkaisuissa R. S. Shelton et al., J. Am. Chem. Soc. 68, 753, 755, 757 (1946), P. Walden, Z. Elektrochem. 27, 36 (1921) sekä C. R. McCrosky et al., J. Am. Chem. Soc. 62, 2031 (1940).

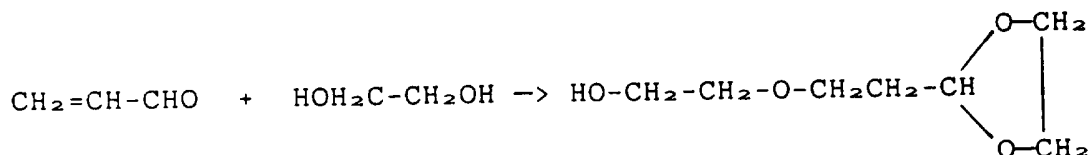
Muut asetaaliryhmän sisältävät reagenssit voidaan valmistaa kahdella menetelmällä.

Ensimmäisessä menetelmässä alkoholiryhmän sisältävä aldehydi (esimerkiksi 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropionaldehydi) muunnetaan asetaaliksi käsittelemällä sitä vedettömän alkoholin (kuten metanolin) ylimäärällä hyvin pienten happomäärien läsnäollessa. Tämän jälkeen asetaali saatetaan reagoimaan epihalogeenihydriinin (kuten epikloorihydriinin) kanssa olosuhteissa, jotka eivät vaikuta asetaaliryhmään (eli alkaalisissa

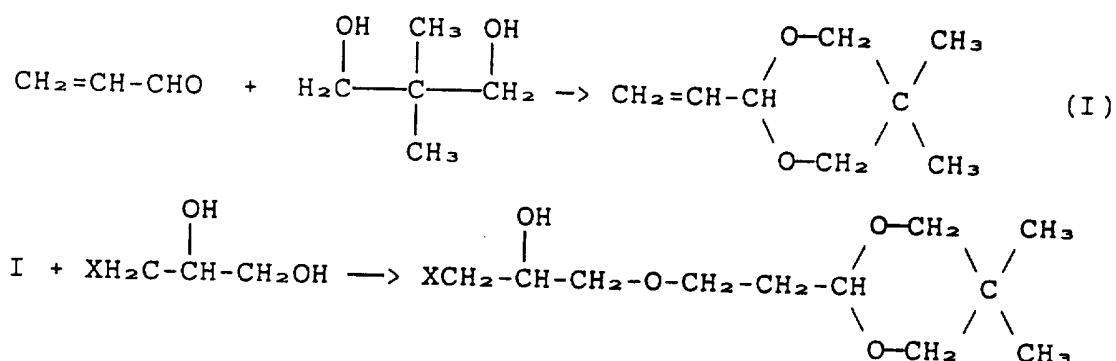
olosuhteissa). Epihalogeenihydriinin additio kuvataan R. Poznakiin ja J. Chlebickin artikkelissa, jonka otsikko on "Synthesis of Higher N-(2-Hydroxy-3-alkoxypropyl)ethanolamines and N-(2-Hydroxy-3-alkoxypropyl)diethanolamines", Polish J. Chem. 52 p. 1283 (1978).

Toisessa menetelmässä kaksi moolia diolia (esimerkiksi etyleeniglykolia) lisätään additioreaktiolla yhteen mooliin tyydyttymätöntä aldehydiä (kuten krotonaldehydiä tai akroleiinia), jolloin saadaan alkoholiryhmän sisältävä dioksolaani, joka saatetaan sitten reagoimaan edellä kuvatusti epihalogeenihydriinin kanssa. Diolien additiota tyydyttymättömiin aldehydeihin tarkastellaan A. Piaseckin artikkelissa, jonka otsikko on "Acetals and Ethers XIII. Reaction Products of 2-Butenal with Ethylene Glycol", Tetrahedron 40, p. 4893 (1984).

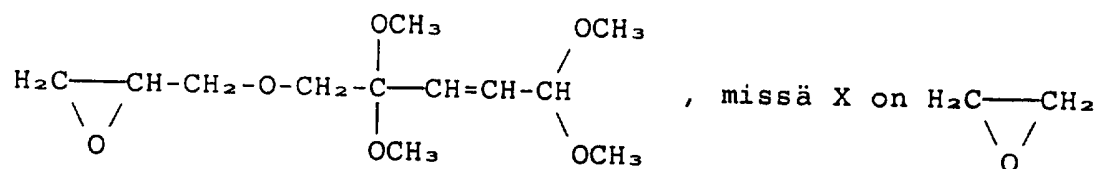
Additioreaktion esitetään tuottavan asetaalin ja etoksieetterin yhdessä vaiheessa, joka esitetään alla.



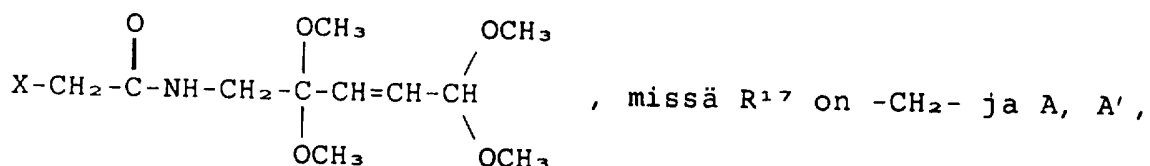
Säätämällä reaktio-olosuhteita sopivasti (huoneen lämpötila tai vähän korkeampi lämpötila) ja käyttämällä veteen liukenemattonta diolia (esimerkiksi 2,2-dimetyyli-1,3-propaanidiolia) reaktio saadaan pysähtymään ainoastaan aldehydiin tapahtuneen addition jälkeen. Akroleiinin ja diolin välinen reaktio asetaalin muodostamiseksi kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 108 869 (myönnetty elokuun 22. päivänä 1978 nimellä H. B. Copelin). Halogeenihydriinin (kuten 3-kloori-1,2-propaanidiolin) additio kaksoissidokseen voidaan toteuttaa toisessa vaiheessa, mikäli läsnä on katalyyttisiä määriä happoa (esimerkiksi p-tolueenisulfonihappoa), ja mikäli reaktio toteutetaan kuumentamalla liuotinta (esimerkiksi sykloheksaania tai metyyli-etyyliketonia). Alla olevat reaktioyhtälöt havainnollistavat kaksivaiheista reaktiota.



Asetaaliryhmän sisältäviä reagensseja, jotka on valmistettu avaamalla furaanien rengas hyvin miedoissa olosuhteissa, ovat mm. kohtien 6. ja 7. mukaiset polysakkaridiasetaalit. Kohtaan (e) kuuluvia reagensseja edustavat esimerkiksi

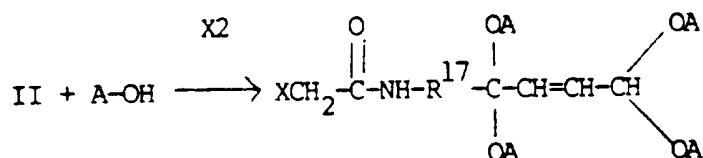
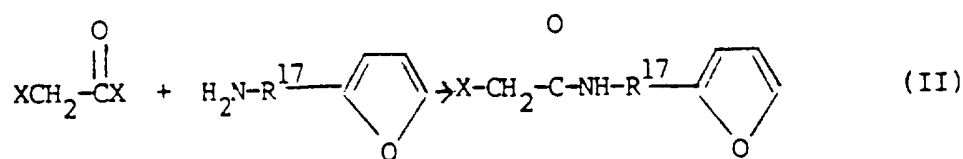
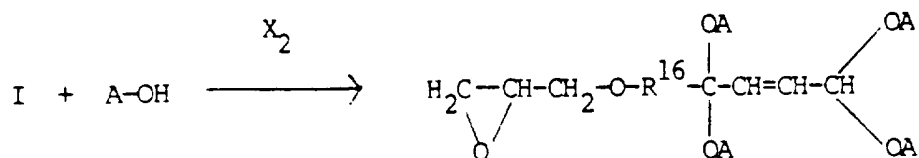
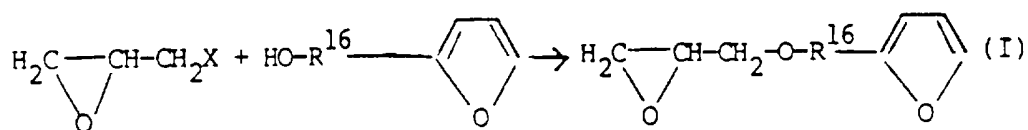


R^{16} on $-\text{CH}_2-$, ja A, A', A'' ja A''' ovat $-\text{CH}_3$. Kohtaan (f) kuuluvia reagensseja edustavat

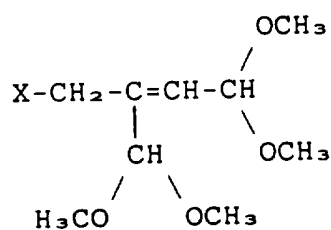


A'' ja A''' ovat CH_3 .

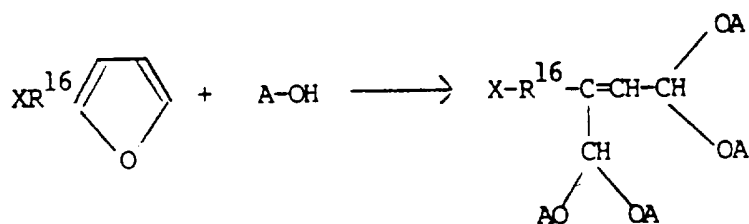
Ne valmistetaan furaanijohdannaisista, jotka voidaan saattaa reagoimaan reagenssin kanssa, joka kykenee liittämään tärkkelyksen kanssa reaktiivisen ryhmän (esimerkiksi epoksidi- tai halogeenihydriiniryhmän tai etyleenisesti tyydyttymättömän ryhmän), mitä seuraa renkaan avaava reaktio asetaalin muodostamiseksi. Nämä reaktiot etenevät seuraavalla tavalla:



Kohtaan (g) kuuluvalla reagenssilla, jota käytetään kohdan (8) mukaisen polysakkaridiasetaalin valmistamiseen, on rakenne



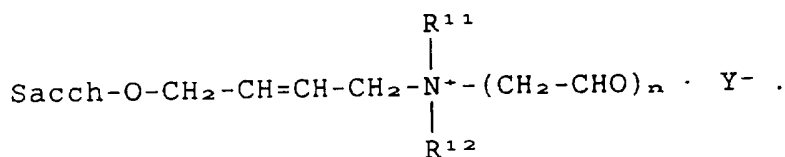
missä R^{17} on $-\text{CH}_2-$, A, A', A'' ja A''' ovat $-\text{CH}_3$. Ne valmistetaan avaamalla suoraan tärkkelyksen kanssa reaktiivisen substituenttiryhmän sisältävän furaanin rengas. Reaktio etenee seuraavasti:



Renkaan avaava reaktio käyttäen yksinkertaista alkoholia (kuten CH_3OH) tai diolia (kuten etyleeniglykoli) toteutetaan miedoissa olosuhteissa noudattaen toimenpiteitä, jotka kuvataan julkaisussa S.M. Makin ja N.I. Telegina, J. Gen. Chem. USSR 32, 1082-87 (1962), sekä US-patenttijulkaisussa 3 240 818, joka on myönnetty maaliskuun 16. päivänä 1966 nimellä D.M. Burness. Diolia käytettäessä tulokseksi saadaan syklinen asetaali. Alkoholiseoksen käyttö johtaa seka-asetaaliin, joissa A-ryhmät ovat erilaisia.

Aldehydi- ja asetaalipitoiset polysakkaridijohdannaiset ovat käyttökelpoisia perinteisissä sovellutuksissa, joissa muita veteen liukenevia tai vedessä turpoavia polysakkaridijohdannaisia voidaan käyttää esimerkiksi pinnoitteina, liima-aineina sekä paperin ja tekstiilien lisäaineina. Useimpia aldehydiryhmiä sisältäviä johdannaisia voidaan käyttää tilapäistä märkälujuuutta parantavina lisäaineina, esimerkiksi massalietteisissä, joista on tarkoitus valmistaa pyyhepaperia, sekä märkä- ja kuivalujuuutta parantavina lisäaineina kaiken tyyppisten papereiden, aaltopahvin pintakerros mukaanlukien, tapauksessa. Kun aldehydit valmistetaan syklisistä asetaaleista, ovat viisijäseniset asetaalirenkaat edullisia, koska tällaiset renkaat voidaan hydrolysoida helpommin kuin kuusijäseniset renkaat. Kuusijäsenisen renkaan hydrolysoimiseksi välttämättömät rajummat olosuhteet johtavat polysakkaridin hajoamiseen, mikä puolestaan heikentää niiden tehokkuutta paperin lisäaineena käytettäessä.

Aldehydiryhmien lisäksi johdannaiset sisältävät tyypillisesti kationisia ja kationogeenisiä ryhmiä. Niitä ovat esimerkiksi dietyyliaminoetyylieetteriryhmät, jotka on liitetty 2-dietyyliaminokloridin hydrokloridilla toteutetulla reaktiolla, tai 3-(trimetyyliammoniumkloridi)-2-hydroksipropyylieetteriryhmät, jotka on liitetty 3-kloori-2-hydroksipropyli-trimetyyliammoniumkloridilla toteutetulla reaktiolla. Eräillä aldehydipitoisilla johdannaisilla on kvaternäärisiä ammoniumryhmiä, esim.



Mikäli polysakkaridi on tärkkelys, voivat ohessa käyttökelpoiset tärkkelysperustat olla peräisin mistä tahansa kasvilähteestä, kuten esimerkiksi maissista, perunasta, bataatista, vehnästä, riisistä, sagosta, tapiokasta, vahamaissista, durasta, runsaasti amyloosia sisältävästä maissista, tai muista vastaavista. Tärkkelyslähteenä voidaan myös käyttää tärkkelysjauhoja. Käyttökelpoisia ovat myös kaikista edellä mainituista perustoista saadut konversiotuotteet, kuten esimerkiksi dekstriinit, jotka valmistetaan hydrolyyttisesti happoa ja/tai lämpöä käyttäen; hapetetut tärkkelykset, jotka valmistetaan hapettavilla aineilla, kuten natriumhypokloriitilla käsittelemällä; juoksevat tai ohuena kiehuvat tärkkelykset, jotka valmistetaan entsyymeillä käsittelemällä tai heikolla happohydrolyysillä; sekä tärkkelyksen johdannaiset ja ristisidoksia käsittävät tärkkelykset. Tärkkelysperusta voi olla rakeista tärkkelystä tai gelatinoitua tärkkelystä, siis ei-rakeista tärkkelystä.

Mikäli polysakkaridi on kumi, ovat ohessa käyttökelpoisia perustoja polygalaktomannaanit, jotka ovat heteropolysakkariideja. Ne muodostuvat pääasiallisesti $1 \rightarrow 4$ -D-mannopyranosyyliyksiköiden pitkistä ketjuista, joihin on liittynyt $1 \rightarrow 6$ -sidoksilla yhdestä α -D-galaktopyranosyyliyksiköstä muodostuvia sivuketjuja, ja niitä kutsutaan seuraavassa "kumeiksi". Käyttökelpoisia ovat myös hajonneet kumituotteet, joita saadaan hapon, lämmön, leikkausrasituksen ja/tai entsyymien hydrolyyttisen vaikutuksen seurauksena; hapettuneet kumit; sekä kumijohdannaiset. Edullisia kumeja ovat esimerkiksi arabikumi sekä guarikumi ja Johanneksen leipäpuun kumi, koska niitä on saatavana kaupallisesti.

Mikäli polysakkaridi on selluloosa, ovat ohessa käyttökelpoisia perustoja selluloosa ja selluloosan johdannaiset, erityi-

sesti vesiliukoiset selluloosaeetterit kuten alkyyli- ja hydroksialkyyyliselluloosat, erityisesti metyyyliselluloosa, hydroksipropyylimetyyliselluloosa, hydroksibutyylimetyyliselluloosa, hydroksietyylimetyyliselluloosa ja etyylihydroksietyyyliselluloosa.

Menetelmät muokattujen polysakkaridiperustojen valmistamiseksi ovat hyvin tuttuja alan asiantuntijalle, ja niitä kuvataan myös kirjallisuudessa. Katso esimerkiksi R. L. Whistler, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. IV, 1964, sivut 279...311; R. L. Whistler et al., *Starch-Chemistry and Technology*, Vol. II, 1967, sivut 293...430; R. L. Davidson ja N. Sittig, *Water-Soluble Resins*, 2. painos, 1968, kappale 2; sekä R. L. Davison, *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*, 1980, kappaleet 3, 4, 12 ja 13, jotka kohdistuvat selluloosan johdannaisiin, kappaleet 6 ja 14, jotka kohdistuvat kumeihin, sekä kappale 22, joka kohdistuu tärkkelykseen.

Tärkkelyksen reaktiot johdannaisia muodostavien, asetaaliryhmiä liittävien reagenssien kanssa toteutetaan käyttäen yleistä menettelytapaa, joka kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 880 832, joka on myönnetty huhtikuun 29. päivänä 1975 nimellä M. M. Tessler. Rakeisen tärkkelyksen reaktiot toteutetaan tyypillisesti vedessä 20...50°C lämpötilassa, edullisesti 40...45 °C lämpötilassa. Ei-rakeisen tärkkelyksen reaktiot voidaan toteuttaa korkeammissa lämpötiloissa (esimerkiksi jopa 100 °C:een nousevissa lämpötiloissa). Reaktioseoksen sekoittaminen on edullista. Reaktioaika voi vaihdella vedessä toteutettavien reaktioiden kohdalla 0,5 tunnista 40 tuntiin, sen ollessa mielellään alueella 8...24 tuntia, ja olennaisesti kuivassa reaktioväliaineessa toteutettavien reaktioiden kohdalla 1 tunnista 8 tuntiin. Se riippuu eri tekijöistä, kuten käytetyn reagenssin määrästä, lämpötilasta, reaktion mittakaavasta, sekä toivotusta substituutioasteesta. pH pidetään noin alueella 10...13, edullisesti arvossa 11...12, reagenssin lisäämisen ja koko reaktion aikana käyttäen emästä, kuten natrium-, kalium- tai kalsiumhydroksidia. Reaktioseokseen lisätään tyy-

pillisesti natriumsulfaattia, millä estetään rakeisen tärkkelyksen turpoaminen; sitä ei käytetä, mikäli emäs on kalsiumhydroksidi. Kalium- tai natriumjodidi on hyvä katalyytti klooriasetyloitujen amiinijohdannaisten reaktiossa, mutta sen käyttö ei ole välttämätöntä tärkkelyksen kanssa tyydyttäviin reaktioihin pääsemiseksi. Sen jälkeen, kun reaktio on edennyt loppuun, liiallinen alkali neutraloidaan ja pH asetetaan noin arvoon 7...8 käyttäen mitä tahansa tavanomaista happoa ennen tärkkelyksen ottamista talteen. Mikäli tärkkelysjohdannaisten lopullinen pH on vähemmän kuin noin 5...6, voi johdannaisiin muodostua ristosidoksia ajan mittaan, jolloin ne dispergoituvat huonosti, mikäli lainkaan.

Kumin reaktiot asetaalireagenssien kanssa toteutetaan kaksi faasia käsittävänä reaktiojärjestelmänä, jossa veteen sekoitettavaa liuotinta ja veteen liukenevaa reagenssia sisältävä vesiliuos saatetaan kosketuksiin kiinteän kumin kanssa. Vesipitoisuus voi vaihdella 10 painoprosentista 60 painoprosenttiin riippuen käytetystä veteen sekoittuvasta liuottimesta. Mikäli reaktiojärjestelmässä on läsnä liian paljon vettä, voi kumi turvota tai liueta, mikä vaikeuttaa johdannaisten talteenottamista ja puhdistamista. Veteen sekoitettavaa liuotinta lisätään määrä, joka riittää lietteen, jota voidaan sekoittaa ja pumpata, valmistamiseen. Veteen sekoittuvan liuottimen ja kumin välinen painosuhte voi vaihdella alueella 1:1...10:1, mielellään alueella 1,5:1...5:1. Sopivia veteen sekoittuvia liuottimia ovat esimerkiksi alkanolit, glykolit, sykliset ja asykliset alkyylieetterit, alkanonit, dialkyyliformamidi ja niiden seokset. Tyypillisiä liuottimia ovat esimerkiksi metanoli, etanoli, isopropanoli, sekundäärinen pentanoli, etyleeniglykoli, asetoni, metyylietyyliketoni, dietyyliketoni, tetrahydrofuraani, dioksaani ja dimetyyliformamidi. Veden läsnäollessa toteutetuissa reaktioissa käytetyt reaktioajat ja -lämpötilat sopivat myös liuottimessa toteutettavalle reaktiolle.

Selluloosan reaktiot asetaalireagenssien kanssa voidaan toteuttaa vaivattomasti käyttäen toimenpiteitä, jotka esitetään US-patenttijulkaisussa 4 129 722 (myönnetty joulukuun 12. päivänä 1978 nimellä C.P. Iovine et al.). Selluloosa tai selluloosajohdannainen suspendoidaan orgaaniseen liuottimeen, ja tähän lisätään johdannaisen muodostamiseen käytettävän reagenssin vesiliuos. Johdannaisten muodostaminen tuloksena olevassa kaksifaasisessa järjestelmässä toteutetaan tavallisesti sekoittaen 30...85 °C lämpötilassa, lisäten tarpeen vaatiessa alkalia reaktion toteutumiseksi. Vähintään yksi alkuperäisistä faaseista (eli suspendoitu selluloosa tai selluloosajohdannainen tai reagenssin vesiliuos) sisältää sopivaa pinta-aktiivista ainetta. On tärkeätä, että alkuperäisessä selluloosafaasisa käytetty orgaaninen liuotin ei sekoitu johdannaisia muodostavaa reagenssia sisältävään vesifaasiin, että tämä orgaaninen liuotin ei liuota muodostuvaa selluloosajohdannaista, että tämä orgaaninen liuotin kiehuu johdannaisten muodostamiseen käytetyn reaktion lämpötilassa tai sen yläpuolella, että se ei reagoi alkalien kanssa eikä osallistu johdannaisia muodostavaan reaktioon. Tätä kaksifaasisista menetelmää voidaan myös käyttää selluloosajohdannaisten lisäksi tärkkelys- ja kumijohdannaisten valmistamiseen. Sitä voidaan myös käyttää valmistettaessa johdannaisia, jotka sisältävät eri reagensseista peräisin olevia substituentteja eristämättä kullakin reagenssilla saatuja substituoituotteita. Tällaiseen monikertaiseen substituoitumiseen voidaan päästä lisäämällä lukuisia erilaisia reagensseja joko samanaikaisesti tai peräkkäin substraattia, pinta-aktiivista ainetta ja alkalia sisältävään seokseen.

Sen jälkeen, kun asetaalireaktio on edennyt loppuun, kiinteät polysakkaridiasetaalit voidaan erottaa toivottaessa reaktioseoksesta sentrifugoimalla tai suodattamalla. Johdannainen puhdistetaan mielellään pesemällä se tärkkelysjohdannaisten tapauksessa vedellä, kumijohdannaisten tapauksessa veteen sekoittuvan liuottimen vesiliuoksella, ja selluloosajohdannaisten tapauksessa liuottimella. Kumijohdannaisten tapauksessa niiden peseminen lisäksi saman liuottimen vähemmän vettä

sisältävällä muodolla saattaa olla edullista. Tämän jälkeen johdannaiset kuivataan perinteisillä tavoilla, esimerkiksi vakuumi-, rumpu-, äkki-, hihna- tai sumutuskuivurissa.

Polysakkaridiasetaalien muuttaminen aldehydeiksi toteutetaan happamissa olosuhteissa, tyypillisesti pH-arvossa 6 tai vähemmän, mielellään 5 tai vähemmän, mieluiten noin arvossa 2...3. Se voidaan toteuttaa suoraan asetaalia ensin eristämättä, tai asetaali voidaan eristää edellä kuvatulla tavalla ja suspendoida uudestaan veteen ennen konversiota. Toivottaessa johdannaiset voidaan ottaa talteen edellä esitetysti.

Edellä esitettyjen asetaalien tai aldehydien valmistamisen lisäksi voidaan valmistaa johdannaisia, jotka sisältävät muita substituioivia ryhmiä, hydroksialkyyli-ryhmiä (kuten hydroksi-propyyli-etteri-ryhmiä), karboksialkyyli-etteri-ryhmiä (kuten karboksimeytyyli-), esteriryhmiä (kuten asetaatti-ryhmiä), tertiäärisiä aminoryhmiä (kuten dietyyliaminoetyyli-etteri-ryhmiä), sekä kvaternäärisiä amiiniryhmiä (kuten 3-(trimetyyli-ammoniumkloridi)-2-hydroksipropyyli-ryhmiä tai 4-(trimetyyli-ammoniumkloridi)-2-butenyyli-ryhmiä), jotka on liitetty ennen johdannaisia muodostavalla asetaalireagenssilla toteutettavaa reaktiota tai tämän reaktion jälkeen, tai jotka liitetään samanaikaisesti käyttäen hyväksi reaktiota asetaalireagenssin ja muun johdannaisia muodostavan reagenssin kanssa. Alan asiantuntijalle on selvää, että reaktiot pysymättömiä esteriryhmiä liittävien reagenssien kanssa tulisi toteuttaa muiden johdannaisten muodostamisen jälkeen, jotta esterin hydrolysoituminen muiden johdannaisten valmistuksessa käytetyissä alkalisisissa olosuhteissa voitaisiin välttää.

Paperin lisäaineina käytetyt aldehydijohdannaiset sisältävät mielellään kationisia ryhmiä, kuten esimerkiksi edellä mainittuja kvaternäärisiä ammoniumryhmiä ja tertiäärisiä amiiniryhmiä, amfoteerisia ja/tai kahtaisionisia ryhmiä. Nämä johdannaiset dispergoidaan veteen ennen käyttöä. Rakeisen tärkkelyksen johdannaiset keitetään dispergoidun johdannaisten saamiseksi.

si.

Tärkkelys voidaan keittää ennen asetaalijohdannaisen muodostamista, johdannaisen muodostamisen jälkeen, aldehydiksi muuttamisen jälkeen, vaivattomimmin kuitenkin samanaikaisesti muuttettaessa asetaali aldehydiksi. Keittäminen pH-arvossa 6 tai sen alle muuttaa asetaalin aldehydiksi ja tekee samanaikaisesti tärkkelysaldehydin liukoiseksi ja dispergoi sen. Mitä tahansa tavanomaista keittomenetelmää voidaan käyttää, kuten esimerkiksi veteen liukenevaa tai vedessä turpoavaa johdannaista sisältävän lietteen keittoa kiehuavassa vesihauteessa noin 20 minuutin ajan, höyryn johtamista lietteeseen sen lämmittämiseksi noin 93 °C (200 °F) lämpötilaan, tai suihkukeittoa. Mikäli asetaalin valmistamiseen käytetään veteen dispergoituvaa tai veteen liukenevaa tärkkelysperustaa, ei asetaalin keittäminen happohydrolyysin aikana ole välttämätöntä.

Ohessa kuvattuja aldehydijohdannaista voidaan käyttää jauhatushollanterin lisäaineina, vaikka niitä voidaankin lisätä massa paperinvalmistuksen missä pisteessä tahansa ennen märän massan lopullista muuttamista kuivaksi rainaksi tai arkiksi. Näin ollen niitä voidaan esimerkiksi lisätä massa silloin, kun massa on sulputtimessa, jauhatushollanterissa, erilaisissa sulppukyypeissä tai perälaatikossa. Johdannaista voidaan myös ruiskuttaa märän rainan pinnalle. Mikäli johdannainen saadaan pidättymään ruiskuttamisen jälkeen merkkiin kuituihin, ei kationisten aldehydijohdannaisten käyttö ehkä ole välttämätöntä mutta kuitenkin edullista.

Ohessa valmistettuja aldehydejä voidaan käyttää tehokkaasti kaikenlaisista selluloosakuiduista, synteettisistä kuiduista tai niiden yhdistelmistä valmistetun massan lisäaineena. Käyttökelpoisista selluloosamateriaaleista mainittakoon valkaistu tai valkaisematon sulfaattimassa (Kraft), valkaistu tai valkaisematon sulfiittimassa, valkaistu tai valkaisematon soodamassa, neutraali sulfiittimassa, puolikemiallinen kemihioke, hioke tai mikä tahansa näiden kuitujen yhdistelmä.

Toivottaessa voidaan myös käyttää viskoosin rayonin tai regeneroidun selluloosan tyyppisiä kuituja.

Massaan, jota on tarkoitus muokata oheisilla aldehydeillä, voidaan lisätä mitä tahansa toivottua mineraalipohjaista täyteainetta. Tällaisia materiaaleja ovat savi, titaanidioksidi, talkki, kalsiumkarbonaatti, kalsiumsulfaatti ja piimaa. Massassa voi myös toivottaessa olla läsnä hartsipohjaista tai synteettistä massaliimaa.

Paperimassaan sisällytettävän aldehydin osuus voi vaihdella riippuen kyseisestä massasta ja toivotuista ominaisuuksista (kuten märkälujuus, tilapäinen märkälujuus tai kuivalujuus). Massassa käytetään yleensä mielellään noin 0,1...10 %, mieluummin noin 0,25...5 % johdannaisista massan kuivapainosta laskien. Tällä edullisella alueella pysyttäessä käytettävä täsmällinen määrä riippuu kyseessä olevan massan tyypistä, valituista toimintaolosuhteista, paperin lopullisesta käyttösovellutuksesta sekä tavoiteltavasta erityisestä ominaisuudesta. Määrien, jotka ovat yli 5 % massan kuivapainosta, käyttö ei ole mahdotonta, mutta se on kuitenkin yleensä tarpeetonta toivottujen tulosten saavuttamiseksi.

Alan ammattihenkilölle on selvää, että vaihtelun mahdollisuudet ovat huomattavat valittaessa asetaalijohdannaisia tuottavia reagensseja, saatettaessa ne reagoimaan perustojen kanssa, muutettaessa ne aldehydeiksi ja käytettäessä näitä aldehydjohdannaisia paperinvalmistuksessa märkápään lisäaineina edellä kuvattuja menettelytapoja noudattaen, tällöin kuitenkin olennaisesti poikkeamatta keksinnön hengestä ja tavoitteista. Tällainen vaihtelu on ilmeistä alan asiantuntijalle ja se kuuluu keksinnön tavoitteiden piiriin.

Seuraavissa esimerkeissä kaikki osuudet ja prosenttiset osuudet perustuvat painoon ja kaikki lämpötilat ovat Celcius-asteina, mikäli toisin ei mainita. Reagenssin prosenttinen osuus perustuu kuivan polysakkaridin painoon.

Typpipitoisuus kationisissa perustoissa ja tuloksena olevissa asetaaleissa määritettiin Kjeldahl-menetelmällä perustuen kuivaan polysakkaridiin.

Aldehydiryhmien läsnäolo määritettiin kvalitatiivisesti keitetyn lietteen viskositeetin suurenemisen ja/tai geelin muodostumisen perusteella, ja kvantitatiivisesti titraamalla. Kvantitatiivinen koe toteutetaan liettämällä 5,0 g polysakkaridi-asetaalia riittävään määrään tislattua vettä yhteensä 500 grammaksi. pH asetetaan arvoon 2,5 kloorivetyhapolla. Polysakkaridi dispergoidaan keittämällä sitä kiehuvaassa vesihauteessa 20 minuuttia. Dispergoitu polysakkaridi jäähdytetään ja kiintoainepitoisuus määritetään. Sadan gramman suuruinen osa dispergoidusta polysakkaridista erotetaan punnitsemalla ja titrataan 0,1 NaOH-liuoksella ensimmäiseen päätepisteeseen saakka (käännepiste sijaitsee pH-arvojen 4,0 ja 5,0 välissä), ja tarvittu määrä NaOH-liuosta millilitroina merkitään muistiin (T_1). Hydroksyyliamiinihydrokloridin vesiliuosta (50 ml; valmistettu liuottamalla 34,75 g tätä yhdistettä 1000 ml mittapullossa ja laimentamalla merkkiin saakka) lisätään 100 g suuruiseen osaan dispergoitua polysakkaridia, seosta palautusjäähdytetään 60 minuuttia ja se titrataan 0,1 NaOH-liuoksella pH-arvoon 4,5. Muistiin merkitään NaOH-liuoksen se määrä millilitroina (T_2), joka tarvitaan käännepisteen (pH 3,0...3,5) saavuttamiseen.

$$\text{aldehydin osuus, \%} = \frac{T_2 - T_1 \times (\text{NaOH-liuoksen normaaliosuus}) \times 2,9}{\text{polysakkaridin paino} *}$$

* Polysakkaridin paino = 100 g x (dispergoitun polysakkaridin kiintoainepitoisuus, %)

Parhaisiin tuloksiin päästään käyttäen automaattista titrauslaitetta. Kokeessa voidaan käyttää nollanäytteenä polysakkaridiperustaa (eli jota ei ole muokattu asetaaliryhmiä liittämällä).

Paperikokeissa saadut vetomurtolujuudet ilmoitetaan murtumis-
pituutena (m). Murtumispituus on tasalevyisen liuskan se las-
kettu rajapituus, jonka ylittämisen jälkeen liuska murtuisi
oman painonsa seurauksena, mikäli sitä riiputettaisiin toises-
ta päästään. Murtumislujuus (ilmakuivana) metreinä (m) laske-
taan kaavalla

$$ML = 102000 \frac{T}{R} = 3658 \frac{T'}{R'}$$

missä T on vetomurtolujuus yksikössä kN/m, T' on vetomurto-
lujuus yksikössä lb/in, R on neliömassa (ilmakuivana) yksikös-
sä g/m², ja R' on paino pinta-alayksikköä kohden (ilmakuivana,
yksikössä lb/1000 ft²). Paperinäytteet valitaan julkaisussa
TAPPI T400 esitetyllä näytteenottomenetelmällä. Märkälujuuden
ja tilapäisen märkälujuuden arviointiin käytetyt näytteet
kyllästettiin tislatusella vedellä siten, että paperinäyte upo-
tettiin veteen ja/tai liotettiin vedessä niin kauan, kunnes se
oli läpimärkä. Lujuus arvioitiin menetelmän TAPPI T 494 om-82
mukaisesti. Mittaukset toteutettiin käyttäen tasaisella nopeu-
della venyttävää laitetta, kuten Finch-laitetta märkälujuuden
mittaamiseksi, joka kuvataan TAPPI-toimenpiteessä T 456 om-82
(1982). Kuivalujuus arvioitiin menetelmän TAPPI T 494 om-81
mukaisesti.

Esimerkki 1

Tässä esimerkissä havainnollistetaan aldehydiryhmiä sisältävän
tärkkelysjohdannaisen, jolla on rakenne Tärkk-O-CH₂CH=CH-CHO,
valmistus.

Osa A - Asetaaliryhmän sisältävän reagenssin valmistus

4-kloori-1,1-dimetoksi-2-buteeni (reagenssi K) valmistettiin
antamalla 7,46 g 4-kloori-2-butenaalia ja 200 ml vedetöntä
metanolia sekä katalyyttisen määrän kloorivetyhappoa sisältä-
vän reaktioseoksen reagoida. Reaktioseosta sekoitettiin huo-
neenlämpötilassa 16 tuntia, se neutraloitiin natriumkarbonaa-

tilla, suodatettiin ja väkevöitiin.

Osa B - Asetaaliryhmän sisältävän tärkkelysjohdannaisen valmistus

Yhteensä 25 g maissitärkkelystä lietettiin liuokseen, joka sisältää 0,6 g natriumhydroksidia ja 7,5 g natriumsulfiittia 33 ml:ssa vettä, ja tähän lietteeseen lisättiin 2,75 g edellä valmistettua reagenssia (11-prosenttinen käsittely). Reaktion annettiin edetä 48 °C lämpötilassa 16 tuntia. Liete neutraloitiin pH-arvoon 7,7 kloorivetyhapolla (3:1), suodatettiin ja pestiin 400 ml:lla vettä (pH 7,5...8) ja sitten 50 ml:lla asetonia. Tuloksena oleva tärkkelysasetaaali kuivattiin ilmassa.

Osa C - Aldehydiryhmän sisältävän tärkkelysjohdannaisen valmistus

Yhteensä 8 g edellä saatua tärkkelysasetaalialia lietettiin 96 ml:aan vettä, jonka pH oli asetettu arvoon 2,5 HCl-liuoksella (3:1). Tämän jälkeen lietettä keitettiin sekoittaen 20 minuuttia kiehuvaassa vesihauteessa asetaalin muuntamiseksi aldehydiksi ja samanaikaisesti tärkkelyksen keittämiseksi. Jäähdytettäessä aldehydin sisältävä keitos muodosti pehmeän geelin, jonka viskositeetti oli erittäin suuri, ja jonka rakenne oli hyvin "klimppinen". Geelin muodostuminen osoitti aldehydiryhmiä läsnäolon. Vertailun vuoksi maissitärkkelyksen asetaali keitettiin edellä kuvatusti, mutta tekemättä sitä happamaksi. Jäähdytettäessä keitos osoittautui pysyväksi, sen ollessa läpikuultamatonta ja pehmeää sekä rakenteeltaan rakeista. Aldehydiryhmiä läsnäolo varmistettiin edellä kuvatulla titrausmenetelmällä. Se sisälsi 0,2 % enemmän sidottuja aldehydiryhmiä kuin tärkkelysperusta.

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä kuvataan aldehydiryhmiä sisältävän tärkkelysjohdannaisen, jolla on rakenne $\text{Tärkk-O-CH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CHO}$, valmistus.

Osa A- Asetaaliryhmän sisältävän reagenssin valmistus

4-bromi-1,1-dietoksi-2-butyyni (reagenssi L) valmistettiin menetelmällä, joka kuvataan julkaisussa R. Epsystein ja S. Marszak, Bull. Soc. Chim. Fr., I, sivut 313...17 (1968). Yhteensä 74,1 g (0,40 moolia) propargyylibromiinia, 59,28 g (0,40 moolia) trietyyliortoformaattia ja 3,2 g (0,010 moolia) sinkkijodidia yhdistettiin reaktiopullossa, joka oli varustettu pakatulla tislaukskolonnilla ja tislaukskolonnin kuvulla. Seos kuumennettiin 100...110 °C lämpötilaan ja etanoli poistettiin tislamalla se hitaasti 2,5 tunnin aikana. Heksaania (96 ml) lisättiin tarpeen mukaan niin, että tislaukskolonnin kuvun lämpötila saatiin pysymään arvon 80 °C alapuolella. Astiaan jäänyt jäännös laimennettiin 200 ml:lla metyleenikloridia, pestiin vedellä ja suolaliuoksella, kuivattiin magnesiumsulfaatilla, suodatettiin ja tislattiin. Talteen otettiin etyyli-ortoformaattia oleva esitisle, ja sitten asetaali 50...77 °C lämpötilassa ja 5...10 Hg-mm paineessa.

Osa B - Asetaaliryhmän sisältävän tärkkelysjohdannaisen valmistus

Yhteensä 25 g maissitärkkelystä lietettiin liuokseen, joka sisälsi 0,6 g natriumhydroksidia ja 7,5 g natriumsulfaattia 33 ml:ssa vettä, ja tähän lietteeseen lisättiin 2,86 g edellä valmistettua reagenssia (11-prosenttinen käsittely). Reaktion annettiin edetä 45...50 °C lämpötilassa 16 tuntia. Liete neutraloitiin pH-arvoon 7,6 kloorivetyhapolla (3:1), suodatettiin ja pestiin 300 ml:lla vettä (pH 7,5...8) ja sitten 100 ml:lla asetonia. Tuloksena oleva tärkkelys kuivattiin ilmassa.

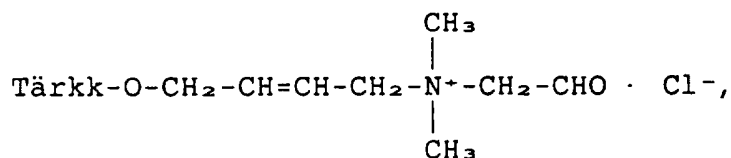
Osa C - Aldehydiryhmän sisältävän tärkkelysjohdannaisen valmistus

Tärkkelysasetaali muunnettiin aldehydiksi käyttäen esimerkin 1 mukaista menetelmää happamaksi tekemiseksi ja keittämiseksi.

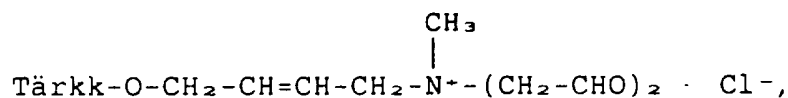
Keitos muodosti geelin jo kuumana. Jäähdytynyt geeli oli läpikuultamatonta ja kullankeltaista. Vertailun vuoksi maissi-tärkkelyksen asetaalia keitettiin edellä kuvatusti tekemättä sitä kuitenkaan happamaksi. Jäähdytettäessä tämä läpikuultamatonta keitos osoittautui hyvin pysyväksi, sen ollessa hyvin pehmeää ja rakenteeltaan tasaista ja klimppistä. Geelin muodostuminen osoitti aldehydiryhmiä läsnäolon.

Esimerkki 3

Tässä esimerkissä kuvataan aldehydiryhmiä sisältävien tärkkelysjohdannaisien, joilla on rakenne



ja



valmistus.

Osa A - Asetaalireagenssien valmistus

Yhteensä 125 g (0,8 mol) 1,4-dikloori-2-buteenia kuumennettiin 50 °C lämpötilaan, ja siihen lisättiin 12,9 g (0,08 mol) dime-tyyliaminoasetaldehydi-dietyyli-asetaalia pisaroittain yhden tunnin aikana. Sitten reaktioseos kuumennettiin 70 °C lämpötilaan ja sitä sekoitettiin 2 tuntia. Liiallinen diklooributeeni poistettiin vakuuissa tislaamalla (74...76 °C; 40 mmHg), jolloin saatiin oranssia siirappia. Tämä raakatuote liuotettiin 200 ml:aan vettä ja pestiin kolmeen kertaan 40 ml:lla metyleenikloridia. Sitten vesiliuos väkevöitiin viskoosiksi oranssiksi öljyksi pyöröhaihduttajalla (astian lämpötila 50 °C, paine 3...10 mmHg). Reagenssi M, N,N-dimetyyli-N-(2,2-dietoksietyyli)-N-(4-kloori-2-butenyyli)ammoniumkloridi, sisälsi 7,5 % orgaanista klooria.

Samalla tavalla valmistettiin N,N-dimetyyli-N-(2,2-dimetoksietyyli)-N-(4-kloori-2-butenyyli)-ammoniumkloridia (reagenssi N) ja N,N-bis-(2,2-dietoksietyyli)-N-metyyli-N-(4-kloori-2-butenyyli)-ammoniumkloridia (reagenssi O) käyttäen dimetyyliamiinoasetaldehydi-dietyyli-asetaalien sijasta dimetyyliamiiniasetaldehydi-dimetyyliasetaalina ja N,N-bis-(2,2-dietoksietyyli)-metyyliamiinia, vastaavasti. Orgaanisen kloorin pitoisuutta ei ole esitetty, mutta alla olevista tiedoista ilmenee, että asetaalityppeä sisältävä reagenssi valmistettiin, koska asetaalireagensseilla N ja O valmistetut tärkkelysjohdannaiset sisälsivät 0,444% ja 0,230% asetaalityppeä.

Osa B - Asetaaliryhmiä sisältävien tärkkelysjohdannaisten valmistus

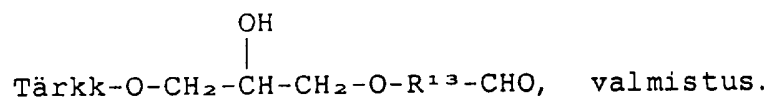
Edellä saatujen reagenssien annettiin reagoida maissitärkkelyksen kanssa käyttäen esimerkissä IX kuvattua menetelmää. Tärkkelystuotteista määritettiin tyypipitoisuus. Reaktiot olivat seuraavat:

Tärkkelys- perusta	Asetaali- reagenssi, %	Asetaalitypen pitoisuus kationisessa asetaalissa, %
vahamaissi	M 12	0,456
maissi	N 10	0,444
maissi	O 11	0,230

Osa C - Aldehydiryhmiä sisältävien tärkkelysjohdannaisten valmistus

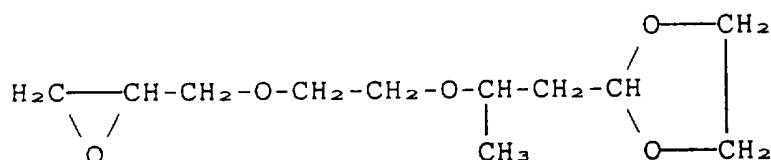
Kaksi asetaaliryhmiä sisältävää johdannaista muunnettiin vastaaviksi aldehydeiksi käyttäen esimerkin 1 osassa C kuvattua menetelmää. Matalassa pH-arvossa keitetessä viskositeetti suureni, mikä osoittaa aldehydiryhmiä läsnäolon. Keittäminen happamaksi tekemättä tuotti pysyviä liuoksia, jotka eivät geellittyneet.

Tässä esimerkissä kuvataan aldehydiryhmiä sisältävien johdannais-
naisten, joilla on rakenne



A-I. Ensin valmistettiin seuraavat alkoholiryymiä sisältävät asetaalit, jotka saatettiin sitten reagoimaan epikloorihydriin kanssa tärkkelysreaktiossa välttämättömien epoksidiryhmien liittämiseksi.

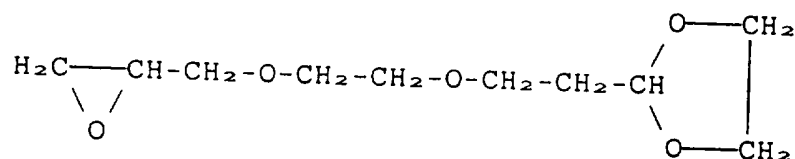
Reagenssi P 2-(2-(2-hydroksietoksi)propyyli)-1,3-dioksolaani



Yhteensä 35,0 g (0,5 mol) krotonaldehydiä ja 124 g (2,0 mol) etyleeniglykolia liuotettiin 200 ml:aan tolueenia, ja kaadettiin 500 ml:n suuruiseen pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu magneettisekoittajalla, lämmitysvaipalla, Dean-Starke-loukulla, palautusjäähdyttäjällä ja typen sisäänmenolla. Seokseen lisättiin p-tolueenisulfonihappoa (0,6 g, 0,003 mol). Seosta palautusjäähdytettiin niin kauan, kunnes laskettu määrä vettä (9,0 g) oli saatu talteen, se jäähdytettiin nopeasti jäähauteessa huoneenlämpötilaan, ja kuivattiin sitten neutraloiden samanaikaisesti ylimäärällä natriumbikarbonaattia. Liuos suodatettiin ja liuotin poistettiin vakuuissa pyöröhaihduttajalla. Jäännöksenä saatu öljy tislattiin suuressa vakuuissa. Ensimmäinen fraktio, joka kerättiin 55...80 °C lämpötilassa ja 0,5 elohopeamillimetrin paineessa, oli pää-

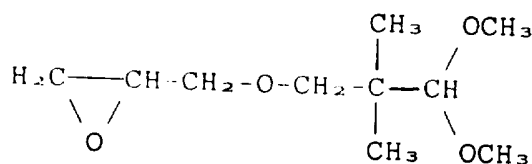
asiallisesti etyleeniglykolia. Toinen fraktio, joka kerättiin 80...90 °C lämpötilassa, oli pääasiallisesti edellä mainittua dioksolaania, joka sisälsi hivenmääriä etyleeniglykolia. Etyleeniglykoli voidaan poistaa pylväskromatografisesti (neutraali alumina; eetteri/petrolieetteri suhteessa 1/1). Saanto oli 50...60 %.

Reagenssi Q 2-(2-(2-hydroksietoksi)etyyli)-1,3-dioksolaani



Tämä dioksolaani valmistettiin akroleiinista käyttäen edellä esitettyjä olosuhteita. Se kiehuu 75...85 °C lämpötilassa 0,5 elohopeamillimetrin paineessa. Saanto oli 50...60 %.

Reagenssi R 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropionaldehydin dimetyyliasetaaali



Yhteensä 50,0 g (0,49 mol) 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropionaldehydiä liuotettiin 500 ml:aan vedetöntä metanolia, ja kaadettiin 1000 ml suuruiseen pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu magneettisekoittajalla ja kuivausputkella. Pulloon lisättiin yksi pisara väkevää kloorivetyhappoa, ja liuosta sekoitettiin yön yli. Sitten reaktioseos neutraloitiin natriumkarbonaatilla, suodatettiin ja liuotin poistettiin vakuumis-
sa. Tuloksena oleva läpikuultamaton valkoinen öljy tislattiin vakuumissa, jolloin saatiin vesikirkasta öljyä, jonka kiehumispiste oli 155 °C aikaansaadussa vakuumissa. Saanto oli 55 %.

Alkoholiryhmiä sisältävien asetaalien muokkaaminen epikloorihydriinillä.

Menettelytapa 1

Tätä menettelytapaa käytettiin vesiliukoisia, alkoholiryhmiä sisältäviä asetaaleja varten.

Yhteensä 6,0 g asianmukaista dimetyyliasetaaliala (0,035 mol) (reagenssi P tai Q) lisättiin magneettisekoittajalla, palautusjäähdyttäjällä ja typen sisäänmenolla varustetussa 100 ml pyöreäpohjaisessa pullossa 1,54 g:aan natriumhydroksidia (0,038 mol). Seosta sekoitettiin 30 minuuttia, ja sitten siihen lisättiin nopeasti 3,89 g (0,042 mol) epikloorihydriiniä 50 ml:ssa metyyli-etyyliketonia, ja reaktioseosta palautusjäähdytettiin yön yli typpi-ilmakehässä. Tuloksena oleva öljy sekoitettiin 250 ml:aan tolueenia, minkä jälkeen tolueeni poistettiin tislamalla ilmakehän paineessa mahdollisesti jäljelle jääneen epikloorihydriinin poistamiseksi. Näyte vapautettiin tolueenista pitämällä sitä yön yli suuressa vakuuissa. Saanto oli 60...85 %.

Menettelytapa 2

Tätä menettelytapaa käytettiin vesiliukoisia, alkoholiryhmiä sisältäviä asetaaleja varten.

Yhteensä 2,67 g natriumhydroksidin 60-prosenttista öljydisperssiota (0,0676 mol) kaadettiin 100 ml:n pyöreäpohjaiseen kolmi-kaulapulloon, joka oli varustettu palautusjäähdyttäjällä, lisäyssuppilolla, magneettisekoittajalla ja typen sisäänmenolla. Öljy poistettiin hieromalla kolmeen kertaan 25 ml:lla petrolieetteriä. Sitten 10,0 g 3-hydroksi-2,2-dimetyylipropionaldehydi-dimetyyliasetaaliala (0,0676 mol) (reagenssi R) liuotettiin 20 ml:aan tetrahydrofuraania (THF), ja lisättiin seokseen pisaroittain 30 minuutin aikana. Reaktioseosta sekoitettiin 30 minuuttia, ennen kuin siihen lisättiin 6,9 g (0,0743

mol) epikloorihydriiniä. Reaktiota palautusjäähdytettiin yön yli, se jäähdytettiin, ja aktiivisen hydridin läsnäolo tarkistettiin lisäämällä pisara metanolia. Mikäli todettiin kuplimista, lisättiin metanolia edelleen pisara kerrallaan niin kauan, kunnes kupliminen päättyi. Reaktioseos suodatettiin ja liuotin poistettiin vakuumissa. Jäljelle jäänyt epikloorihydriini poistettiin tuotteesta atseotrooppisella tislauksella tolueenia (200 ml) käyttäen.

A-II Seuraava alkoholiryhmiä sisältävä aldehydi saatettiin ensin reagoimaan epikloorihydriinin kanssa epoksiryhmien liittämiseksi, ja aldehydi muunnettiin sitten asetaaliksi.

Osa B - Asetaaliryhmiä sisältävien tärkkelysjohdannaisten valmistus

Seuraavaa menettelytapaa käytettiin tärkkelysjohdannaisten valmistamiseen:

9,0 g natriumsulfaattia (36 % tärkkelyksen painosta) liuotettiin 40 ml:aan tislattua vettä, ja tähän suolaliuokseen liuotettiin sitten 0,375 g natriumhydroksidia (1,5 % tärkkelyksen painosta). Yhteensä 25 g tärkkelystä lisättiin nopeasti ja ravisteltiin niin kauan, kunnes saatiin tasainen liete. Taulukossa mainittua reagenssia lisättiin ja astia suljettiin ja laitettiin kieputtajaan, ja sitä lämmitettiin 45 °C lämpötilassa 30 tuntia. Tärkkelysliete jäähdytettiin huoneen lämpötilaan ja neutraloitiin pH-arvoon 7,5 kloorivetyhapolla HCl. Tämän jälkeen tärkkelys suodatettiin, pestiin kolmasti 100 ml:lla vettä ja kahdesti 100 ml:lla isopropanolia, ja kuivatettiin ilmassa. Tärkkelysjohdannaisten asetaalipitoisuus analysoitiin titraamalla aldehydiprosentin selvittämiseksi.

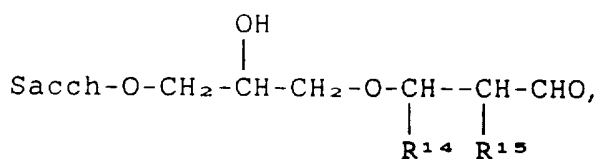
Yhteenvedo tärkkelysreaktioista esitetään seuraavassa taulukossa:

Tärgkelys- perusta *	Asetaali- reagenssi (%)	NaOH (%)	Reaktio- aika (h)	CHO titraa- malla (%)
Maissi	P 10	1,50	18	0,40
"	P 10	3,00	18	0,74
"	Q 10	1,75	18	N. D. vahva geeli
"	R 10	1,50	18	0,31
"	R 10	3,00	18	0,10

N. D. = ei määritetty

Esimerkki 5

Tässä esimerkissä kuvataan aldehydiryhmiä sisältävien johdannaisten valmistus, joilla on rakenne



Osa A - Syklisiä asetaaliryhmiä sisältävien reagenssien valmistus

Reagenssi U 2-(2-(3-kloori-2-hydroksipropyli)etyyli)-5,5-dimetyyli-1,3-dioksaani.

2-etenyyli-5,5-dimetyyli-1,3-dioksaani valmistettiin lisäämällä 15,4 g (9,275 mol) akroleiinia ja 26,0 g (0,25 mol) 2,2-dimetyyli-1,3-propaanidiolia 100 ml pyöreäpohjaiseen pulloon, joka oli varustettu magneettisekoittajalla ja lämpöparilla. Reaktioseokseen lisättiin kloorivetyhappoa (0,1 ml, 37 %), ja lämpötila laskettiin noin arvoon 5 °C. Sen jälkeen, kun kaikki dioli oli liuennut, reaktioseoksesta vapautui lämpöä niin, että lämpötila kohosi arvoon 45 °C. Sen jälkeen, kun reaktioseos oli jäädytetty 30 °C lämpötilaan, se laitettiin erotus-
suppilon. Alempi vesikerros poistettiin ja orgaaninen kerros neutraloitiin ja kuivattiin samanaikaisesti ylimäärällä vede-

töntä natriumkarbonaattia. Materiaali suodatettiin ja tislattiin (kp. 40°C paineessa 10 mmHg), jolloin saatiin vesikirkasta nestettä.

Yhteensä 14,2 g (0,1 mol) edellä saatua dioksaania, 11,6 g (0,105 mol) 3-kloori-1,2-propaanidiolia ja 0,03 g p-tolueenisulfonihappoa (0,15 mmol) laitettiin 250 ml pyöreäpohjaiseen pulloon, joka on varustettu magneettisekoittajalla, lämmitysvaipalla, palautusjäähdyttäjällä ja kuivausputkella. Pulloon lisättiin sykloheksaania (100 ml), ja reaktioseosta palautusjäähdytettiin yön yli. Reaktioseos jäähdytettiin sitten huoneenlämpötilaan, neutraloitiin natriumkarbonaatilla, pestiin kolmasti 50 ml:lla vettä, kuivattiin natriumkarbonaatilla, suodatettiin ja liuotin poistettiin vakuumissa. Tuloksena ollut 2-[2-(3-kloori-2-hydroksipropyli)etyyli]-5,5-dimetyyli-1,3-dioksaani oli vesikirkasta öljyä. Sitä ei tarvinnut puhdistaa edelleen.

Reagenssi V 2-[2-(3-kloori-2-hydroksipropyli)propyyli]-
5,5-dimetyyli-1,3-dioksaani

2-propenyli-5,5-dimetyyli-1,3-dioksaani valmistettiin edellä esitetyllä tavalla käyttäen kuitenkin akroleiinin asemasta krotonaldehydiä. Koska krotonaldehydi ei johda lämmön vapautumiseen niin kuin akroleiini, toteutettiin reaktio lämpöhauuteessa 35...45 °C lämpötilassa, ja jäähdytettiin sitten huoneenlämpötilaan veden erottamiseksi. Tuotteen kiehumispiste oli 55 °C elohopeamillimetrin paineessa. Sitten tuloksena oleva dioksaani saatettiin reagoimaan edellä kuvatulla tavalla 3-kloori-1,2-propaanidiolin kanssa. Se, että tuloksena saatu 2-[2-(3-kloori-2-hydroksipropyli)propyyli]-5,5-dimetyyli-1,3-dioksaani sisälsi asetaaliryhmiä, ilmenee siitä, että reagenssilla V valmistetuissa tarkkelysjohdannaisissa oli läsnä asetaaliryhmiä (kts. seuraava taulukko, jossa on ilmoitettu aldehydipitoisuudeksi arvo 0,42%).

Osa B - Asetaaliryhmän sisältävän tärkkelysjohdannaisen valmistus

Liuos, joka sisältää 20 g natriumsulfaattia 65 ml:ssa vettä, valmistettiin kahdeksan unssin pullossa, johon liuotettiin sitten 2,0 g natriumhydroksidia. Tähän liuokseen lisättiin nopeasti yhteensä 50 g mainittua tärkkelystä ja sitä sekoitettiin pystysekoittajalla. Lietteeseen lisättiin taulukossa mainittua reagenssia ja astia suljettiin ja se laitettiin kieputtajaan, ja pidettiin siinä yön yli 45 °C lämpötilassa. Aamulla lietteen annettiin jäähtyä huoneenlämpötilaan, ja se neutraloitiin pH-arvoon 8-kloorivetyhapolla 3:1. Tämän jälkeen liete suodatettiin ja tuloksena oleva kakku pestiin kahdesti 300 ml:lla vettä ja kahdesti 300 ml:lla isopropanolia. Sitten kakku murskattiin käsin ja sitä kuivattiin ilmassa niin kauan, kunnes sen kosteuspitoisuus oli noin 12 %.

Yhteenvedo tärkkelysreaktioista esitetään seuraavassa:

Tärkkelys- perusta *	Asetaali- reagenssi (%)	NaOH (%)	Reaktio- aika (h)	CHO titraa- malla (%)
Maissi	U 10	1,5	18	0,304
Vahamaissi	U 10	3,0	18	0,637
"	U 10	3,0	18	N. D.
"	U 10	2,5	18	N. D.
"	U 10	2,0	18	N. D.
"	V 10	2,25	24	0,42

N. D. = pitoisuutta ei määritetty. Kahdesta ensinmainitusta esimerkistä ilmenee kuitenkin, että reagenssilla U saadaan asetaaliryhmiä sisältäviä tärkkelysjohdannaisia.

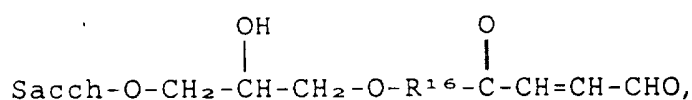
* Vahamaissin tärkkelys käsiteltiin 3 prosentilla yhdistettä DEC ja se sisälsi 0,27 % typpeä.

Osa C - Aldehydiryhmän sisältävän tärkkelysjohdannaisen valmistus

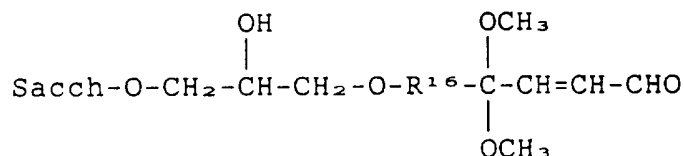
Tärkkelysasetaalit muunnettiin aldehydeiksi käyttäen sinsänsä tunnettua menetelmää.

Esimerkki 6

Tässä esimerkissä kuvataan johdannaisen valmistus, jolla on rakenne



ja/tai



Osa A - Asetaaliryhmän sisältävän reagenssin valmistus

Furfuryyli-glysidyyli-eetteri valmistettiin lisäämällä 49 g 2-furfuralkoholia (0,50 mol), joka oli liuotettu 200 ml:aan vettä, vedestä ja alkoholista muodostettuun liuokseen, joka sisältää 21,0 g (0,525 mol) natriumhydroksidia. Liuosta sekoitettiin niin kauan, kunnes se oli lämmennyt ympäristön lämpötilaan. Sitten siihen lisättiin 51,4 g (0,55 mol) epikloorihydriiniä. Lämpötila kohosi kahden tunnin ajan, ja sen saavuttama suurin arvo oli 30 °C. Reaktioseosta sekoitettiin yön yli. Tuote uutettiin eetteriin ja kuivattiin magnesiumsulfaatilla. Liuotin poistettiin vakuumissa, jolloin saatiin 54 g vaalean kullankeltaista öljyä.

Renkaan avautumiseen johtava reaktio toteutettiin laittamalla 42,5 g (0,163 mol) edellä saatua, ja 250 ml:aan vedetöntä metanolia liuotettua eetteriä 500 ml pyöreäpohjaiseen kolmi-kaulapulloon, joka oli varustettu lisäyssuppilolla, magneettisekoittajalla, kaasun sisääntulolla ja jäähdyttävällä hauteella. Seos jäähdytettiin -45 °C lämpötilaan. Siihen lisättiin pisaroittain liuos, joka sisälsi 26,0 g (0,325 mol) bromia 65 ml:ssa metanolia, pitäen lämpötila arvossa -35 °C tai sen ala-

puolella. Kun lisääminen oli saatu viedyksi loppuun, reaktio-seos laitettiin hauteeseen, jonka lämpötila on -10°C , ja sitä sekoitettiin kaksi tuntia. Reaktioseos jäähdytettiin -45°C lämpötilaan, ja se neutraloitiin johtamalla nesteen yläpuolelle vedetöntä ammoniakkaa niin kauan, kunnes seoksen pH oli 8. Saostuma (ammoniumbromidi) suodatettiin pois ja suodatuskakku pestiin eetterillä. Liuokseen liuotettiin kaliumkarbonaattia (0,6 g, 0,004 mol) ja liuotin poistettiin vakuuissa. Jäännökseen lisättiin etyyliasetaattia (100 ml) ja tuloksena olevaa lietettä käsiteltiin aktiivihiilellä ja magnesiumsulfaatilla. Tämän jälkeen liuos suodatettiin ja liuotin poistettiin vakuuissa.

Osa B - Asetaaliryhmän sisältävän tärkkelysjohdannaisen valmistus

Yhteensä 15...20 g natriumsulfaattia ja 1...1,5 g natriumhydroksidia liuotettiin 75 ml:aan vettä, ja liuokseen lisättiin 50 g tärkkelystä. Edellä saatua epoksidiryhmän sisältävää asetaalireagenssia W lisättiin sekoittaen taulukossa esitetty määrä (perustuen tärkkelyksen painoon). Astia laitettiin kieputtamaan 45°C lämpötilassa 24 tunniksi. Sitten reaktioseos jäähdytettiin huoneenlämpötilaan ja neutraloitiin pH-arvoon 7,5, suodatettiin, pestiin vedellä ja alkoholilla, mikäli tarpeen, ja kuivattiin ilmassa yön yli. Yhteenvedo tärkkelysreaktioista esitetään seuraavassa:

Tärkkelys- perusta *	Asetaali- reagenssi (%)	NaOH (%)	Reaktio- aika (h)	Aldehydi titraa- malla (%)
Vahamaissi	W 12	2,0	24	0,540
Vahamaissi	W 12	2,0	24	0,182

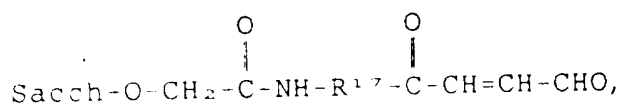
* Käsitelty 3 %:lla yhdistettä DEC, ja sisältää 0,27 % typpeä.

Osa C - Aldehydiryhmän sisältävän tärkkelysjohdannaisen valmistus

Tärkkelysasetaalit muunnettiin aldehydeiksi käyttäen sisnänsä tunnettua menetelmää.

Esimerkki 7

Tässä esimerkissä kuvataan johdannaisen valmistus, jolla on rakenne



Osa A - Asetaaliryhmän sisältävän reagenssin valmistus

N-furfuryyliklooriasetamidi valmistettiin lisäämällä 20,0 g (0,206 mol) furfuryyliamiinia sellaiseen määrään tolueenia, että saatiin 15-prosenttinen liuos, 500 ml pyöreäpohjaisessa kolmikaulapullossa, joka oli varustettu magneettisekoittajalla, lisäyssuppilolla ja jäähdytyshauteella, minkä jälkeen pulloon lisättiin 36 ml 20-prosenttista NaOH-liuosta. Seos jäähdytettiin 0...5 °C lämpötilaan ja siihen lisättiin pisaroittain klooriasetyylikloridia siten, että reaktioseoksen lämpötila saatiin pysymään alueella 5...10 °C. Lisäämisen jälkeen pullon seinämille kertyi kiinteätä materiaalia. Se kiteytettiin uudestaan eetteristä, jolloin saatiin vaaleanruskeata kiintoainetta. Saanto oli 85 %.

Rengas avattiin käyttäen esimerkissä 6 kuvattua menetelmää, jolloin saatiin reagenssi X.

Osa B - Asetaaliryhmän sisältävän tärkkelysjohdannaisen valmistus

Esimerkin 7 mukaisella menetelmällä toteutettiin seuraavat tärkkelysreaktiot:

Tärkkelys- perusta *	Asetaali- reagenssi (%)	NaOH (%)	Reaktio- aika (h)	CHO titraa- malla (%)
Vahamaissi	X 15	3,0	18	0,59

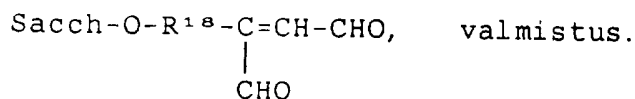
* Käsitelty 3 %:lla yhdistettä DEC ja sisältää 0,27 % typpeä.

Osa C - Aldehydiryhmän sisältävän tärkkelysjohdannaisen valmistus

Tärkkelysasetaalit muunnettiin aldehydeiksi käyttäen sisnäsä tunnettua menetelmää.

Esimerkki 8

Tässä esimerkissä kuvataan johdannaisen, jolla on rakenne



Osa A - Asetaaliryhmän sisältävän reagenssin valmistus

3-kloorimetyyli-furaani valmistettiin lisäämällä 5,0 g (0,051 mol) 3-furaanimetanolia ja 6,8 g (0,056 mol) kollidiinia 250 ml kolmikaupulloon, joka oli varustettu lisäyssuppilolla, typen sisäänmenolla ja magneettisekoittajalla. Seos jäähdytettiin 0°C lämpötilaan. Seokseen lisättiin pisaroittain mahdollisimman pieneen määrään dimetyyli-formamidia liuotettua litiumkloridia pitäen seoksen lämpötila noin arvossa 5°C. Seosta sekoitettiin edelleen 1,5 tuntia ja se kaadettiin sitten jäihin. Liuos uutettiin kolmeen kertaan 200 ml:lla eetterin ja petrolieetterin 1:1-seosta. Yhdistettyjä uutteita pestiin kylläisellä kuparinitraattiliuoksella niin kauan, kunnes sininen väri saatiin pysymään. Uutteet kuivatettiin natriumsulfaattilla, ja liuotin poistettiin vakuumissa, jolloin saatiin vaaleankeltaista nestettä. Tuloksena olevan tuotteen käsittely bromilla ja metanolilla tuotti allyyli-diasetaalia, joka on reagenssi Y.

Osa B - Asetaaliryhmiä sisältävien tärkkelysjohdannaisten valmistus

Esimerkin 7 mukaisella menetelmällä toteutettiin seuraavat tärkkelysreaktiot:

Tärkkelys- perusta *	Asetaali- reagenssi (%)	NaOH (%)	Reaktio- aika (h)	Aldehydi titraa- malla (%)
Vahamaissi	Y 10	2,5	24	0,22
Vahamaissi	Y 5	2,5	24	0,20
Vahamaissi	Y 15	2,5	24	0,26

* Käsitelty 3 %:lla yhdistettä DEC, ja sisältää 0,27 % typpeä.

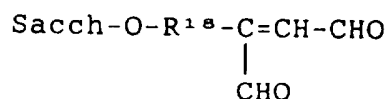
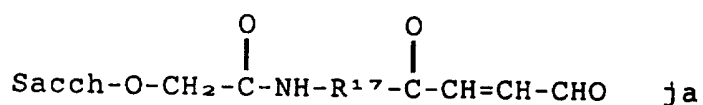
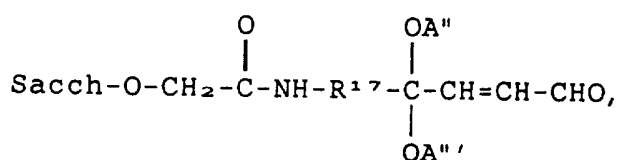
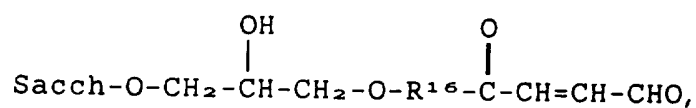
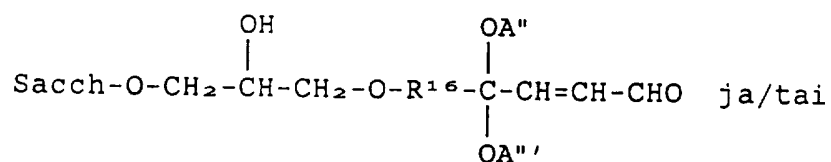
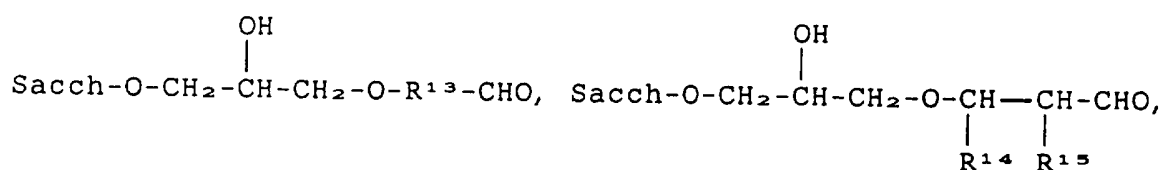
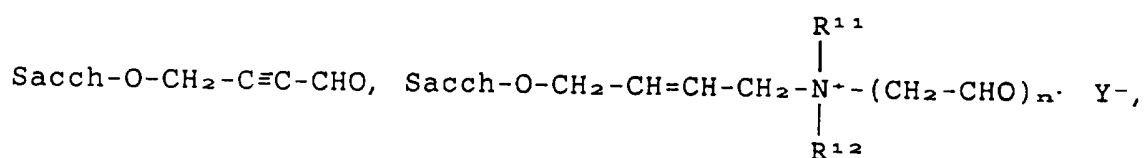
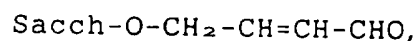
Osa C - Aldehydiryhmiä sisältävien tärkkelysjohdannaisten valmistus

Tärkkelysasetaalit muunnettiin aldehydeiksi sinänsä tunnetulla menetelmällä.

Kun keksinnön edulliset suoritusmuodot on täten kuvattu yksityiskohtaisesti, on keksinnön lukuisat muunnokset ja parannukset saatu ilmeisiksi alan asiantuntijalle. Näin ollen oheisen keksinnön henkeä ja tavoitteita rajoittavat ainoastaan liitteinä olevat patenttivaatimukset eikä edellä esitetty kuvaus.

Patenttivaatimukset

1. Aldehydiryhmää sisältävä polysakkaridijohdannainen, t u n-
n e t t u siitä, että sen rakenne on valittu seuraavista

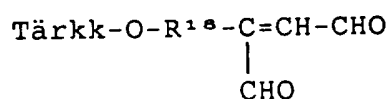
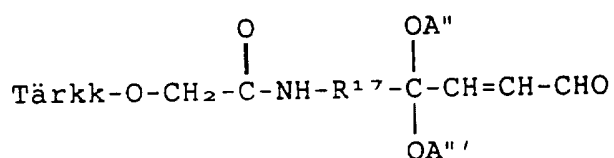
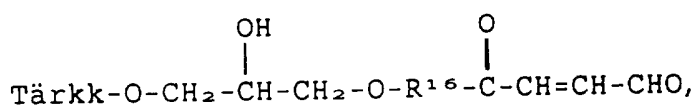
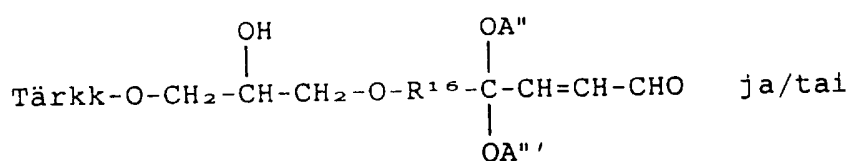
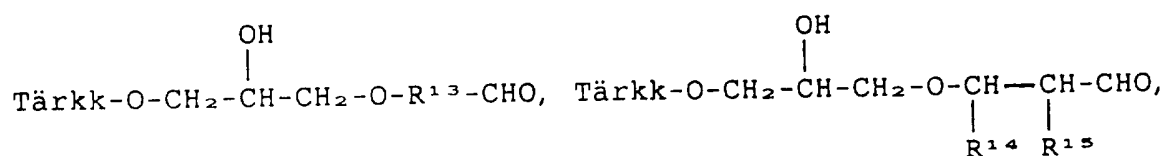
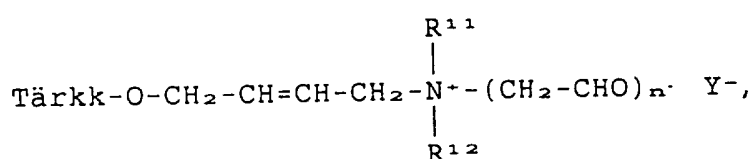


joissa kaavoissa Sacch-O- tarkoittaa polysakkaridimolekyyliä, n on 1...2, R¹¹ ja R¹² ovat toisistaan riippumatta alempi alkyyliryhmä, kun n on 1, ja R¹¹ tai R¹² on alempi alkyyliryhmä, kun n on 2; R¹³ on alkyyliryhmä, joka valinnaisesti sisältää eetterisidoksen; R¹⁴ ja R¹⁵ ovat toisistaan riippumatta vety tai metyyliryhmä; R¹⁶, R¹⁷ ja R¹⁸ ovat toisistaan

riippumatta alempi alkenyyliiryhmä; A" ja A"' ovat toisistaan riippumatta alempi alkyyliiryhmä; ja Y on anioni.

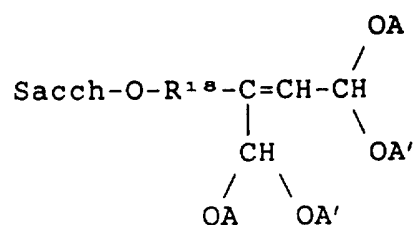
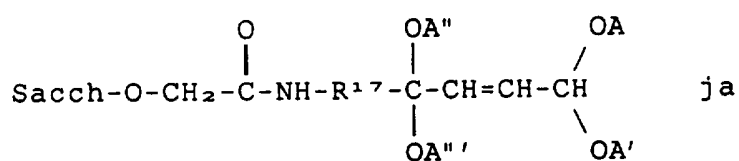
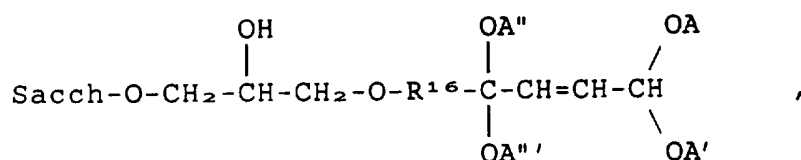
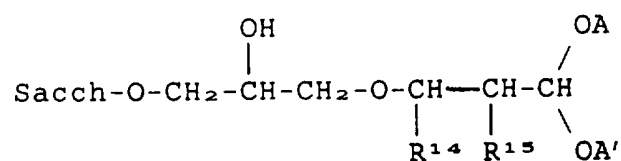
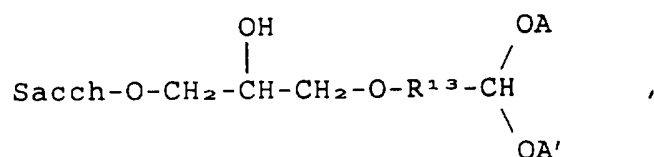
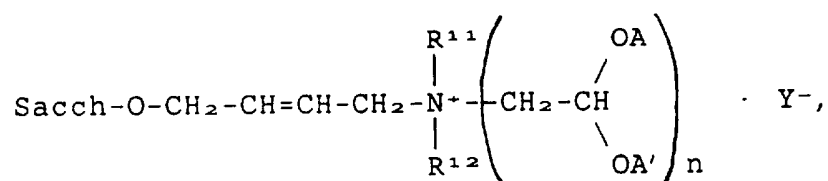
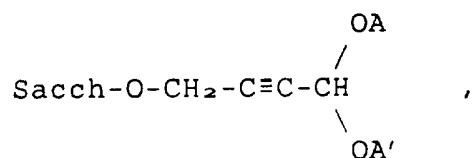
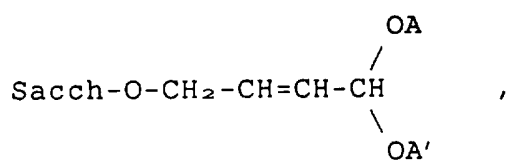
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen johdannainen, t u n n e t -
t u siittä, että sillä on rakenne

Tärkk-O-CH₂-CH=CH-CHO, Tärkk-O-CH₂-C≡C-CHO,



jossa Tärkk-O- tarkoittaa tärkkelysmolekyyliä ja muut symbolit tarkoittavat samaa kuin edellä.

3. Asetaaliiryhmiä sisältävä polysakkaridijohdannainen, t u n -
n e t t u siittä, että sen rakenne on valittu seuraavista:

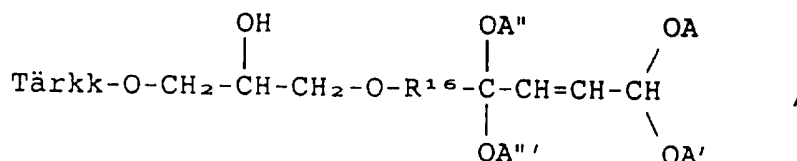
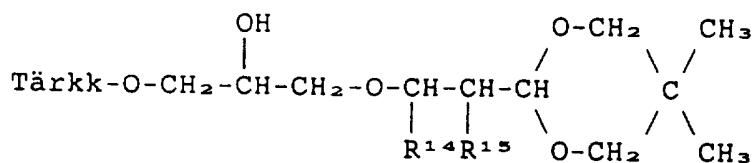
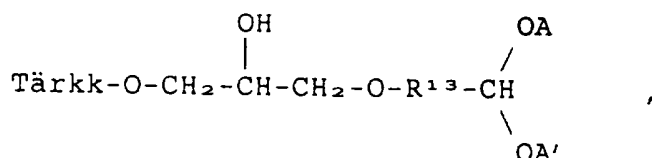
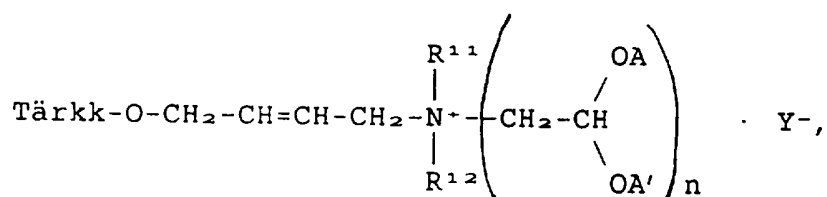
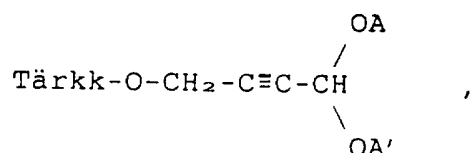
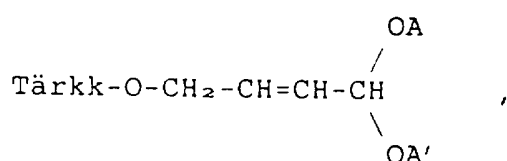


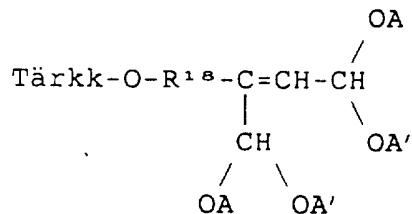
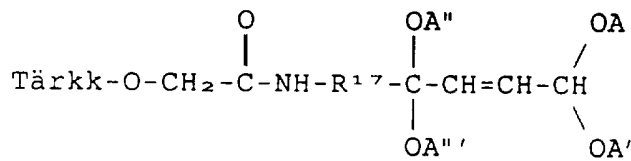
joissa kaavoissa Sacch-O- tarkoittaa polysakkaridimolekyyliä, n on 1...2, R¹¹ ja R¹² ovat toisistaan riippumatta alempi alkyyliryhmä, kun n on 1, ja R¹¹ tai R¹² on alempi alkyyli-

86864

ryhmä, kun n on 2; R^{13} on alkyyliryhmä, joka valinnaisesti sisältää eetterisidoksen; R^{14} ja R^{15} ovat toisistaan riippumatta vety tai metyyliryhmä; R^{16} , R^{17} ja R^{18} ovat toisistaan riippumatta alempi alkenyyliryhmä; A , A' , A'' ja A''' ovat toisistaan riippumatta alempi alkyyliryhmä tai A ja A' muodostavat yhdessä 5- tai 6-jäsenisen syklisen asetaalin; ja Y on anioni.

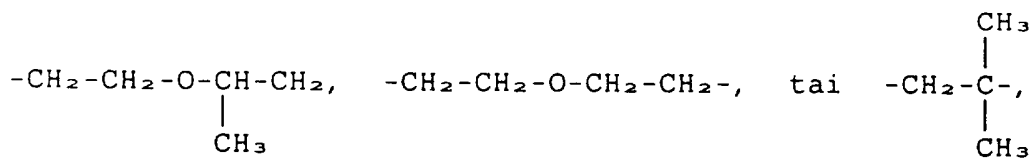
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen johdannainen, tunnettu siitä, että sillä on rakenne





jossa Tärkk-O- tarkoittaa tärkkelysmolekyyliä ja muut symbolit tarkoittavat samaa kuin edellä.

5. Patenttivaatimuksen 1 tai 3 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että R^{11} ja R^{12} ovat $-\text{CH}_3$ -ryhmiä; R^{13} on



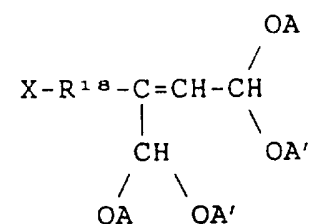
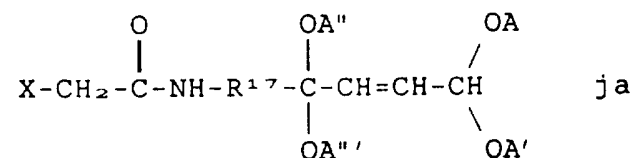
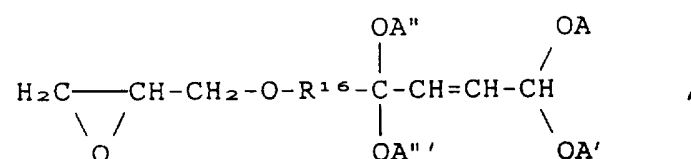
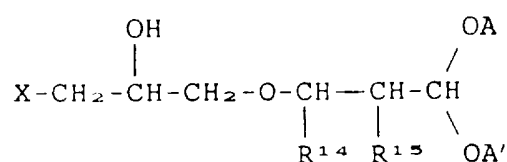
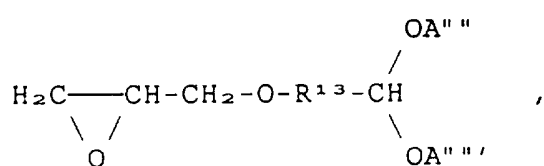
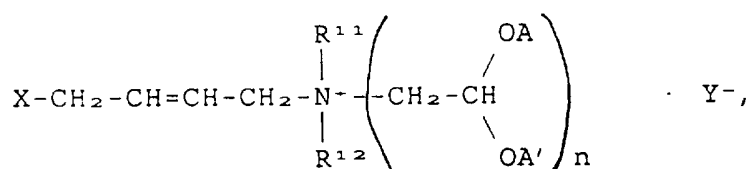
R^{14} ja R^{15} ovat $-\text{H}$ tai R^{14} on $-\text{CH}_3$ ja R^{15} on $-\text{H}$; R^{16} , R^{17} ja R^{18} ovat $-\text{CH}_2-$; ja polysakkaridi on tärkkelystä, kumia tai selluloosaa.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen johdannainen, t u n n e t t u siitä, että tärkkelys on peräisin vahamaissista, maissista, runsaasti amyloosia sisältävästä maissista, perunasta, riisistä, bataatista tai tapiokasta; kumi on guaariku-mia; ja selluloosa on selluloosajohdannainen.

7. Menetelmä paperin, jolla on kuivalujuutta, märkälujuutta, tilapäistä märkälujuutta tai näiden ominaisuuksien yhdistelmiä, valmistamiseksi t u n n e t t u siitä, että se käsittää vaiheen, jossa massaan lisätään missä tahansa vaiheessa ennen rainan muodostamista lujuutta parantavana aineena paperimassan painosta laskettuna 0,1...10 paino-% patenttivaatimuksen 2 mukaista aldehydiryhmiä sisältävää tärkkelysjohdannaista.

8. Paperi, tunnettu siitä, että sisältää lujuutta parantavana aineena paperimassan painosta laskettuna 0,1...10 paino-% patenttivaatimuksen 2 mukaista, aldehydiryhmiä sisältävää polysakkaridia.

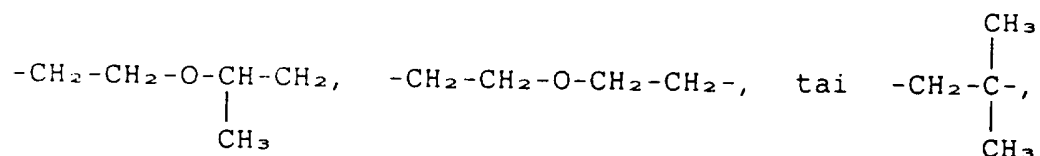
9. Asetaali, tunnettu siitä, että sen rakenne on



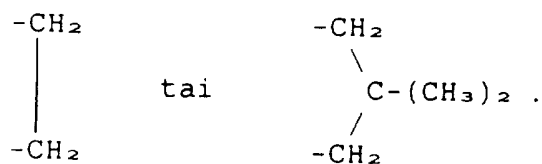
joissa kaavoissa R^{11} ja R^{12} ovat toisistaan riippumatta alempi alkyyli-ryhmä, kun n on 1, ja R^{11} tai R^{12} on alempi alkyyli-ryhmä, kun n on 2; R^{13} on alkyyli-ryhmä, joka valinnaisesti sisältää eetterisidoksen; R^{14} ja R^{15} ovat toisistaan riippumatta vety tai metyyli-ryhmä; R^{16} , R^{17} ja R^{18} ovat toisistaan

riippumatta alempi alkenyyli-ryhmä; A, A', A'', A''' ja A'''' ovat toisistaan riippumatta alempi alkyyli-ryhmä tai A ja A' muodostavat yhdessä 5- tai 6-jäsenisen syklisen asetaalin; ja X on halogeeni.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen asetaali, tunnettu siitä, että R^{11} ja R^{12} ovat $-CH_3$ -ryhmiä; R^{13} on

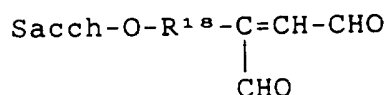
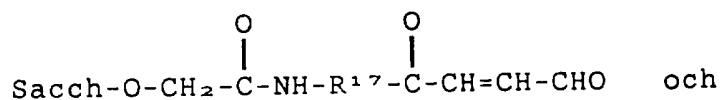
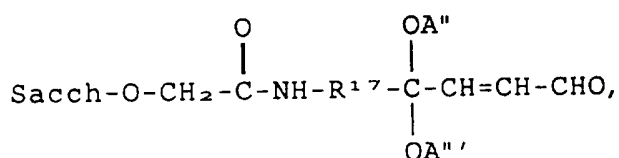
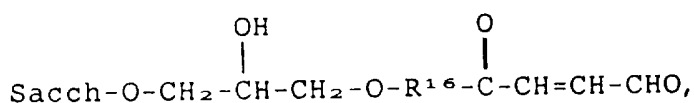
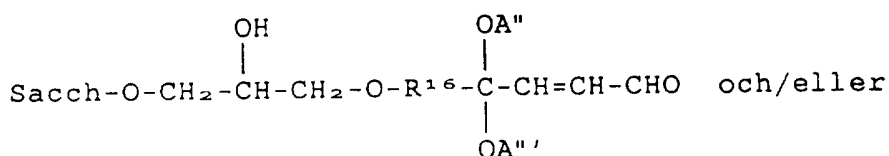
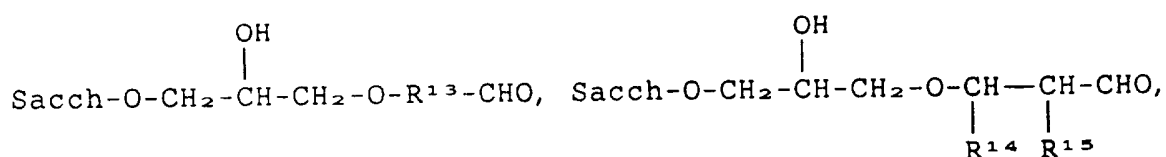
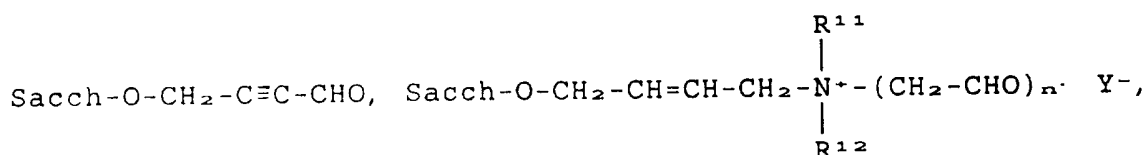
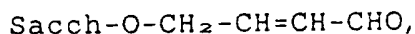


R^{14} ja R^{15} ovat H tai R^{14} on $-CH_3$ ja R^{15} on H; A ja A' ovat molemmat ryhmä $-CH_3$ tai $-C_2H_5$ tai A ja A' muodostavat yhdessä ryhmän



Patentkrav

1. Polysackaridderivat, som innehåller aldehydgrupper, k ä n-
n e t e c k n a t av att dess formel är vald bland följande

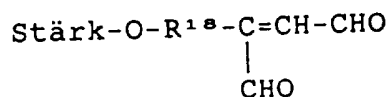
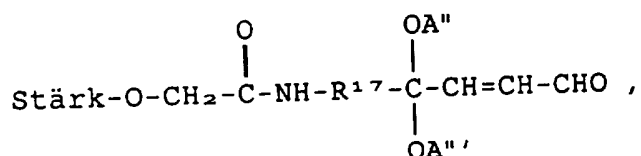
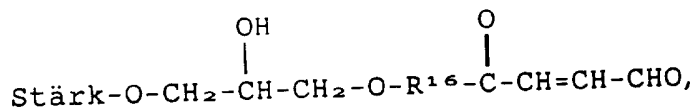
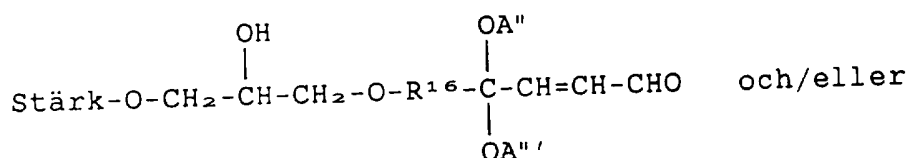
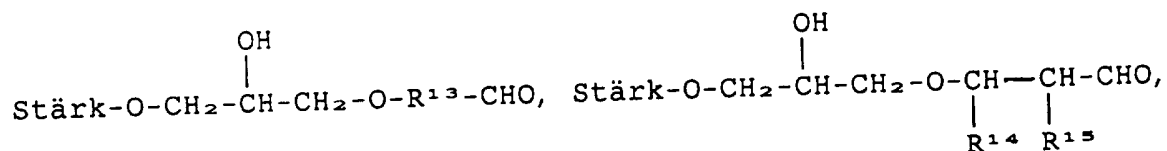
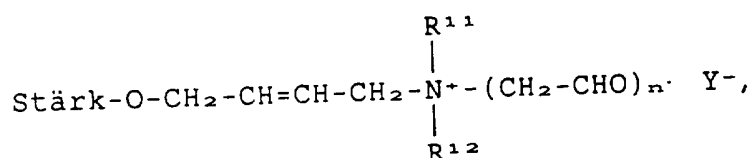


i vilka formler Sacch-O- betecknar en polysackaridmolekyl, n är 1...2, R¹¹ och R¹² är oberoende av varandra en lägre alkylgrupp då n är 1, och R¹¹ eller R¹² är en lägre alkylgrupp då n är 2; R¹³ är en alkylgrupp, som valbart kan innehålla en eterbindning; R¹⁴ och R¹⁵ är oberoende av varandra väte eller en metylgrupp; R¹⁶, R¹⁷ och R¹⁸ är oberoende av varandra en lägre

alkenylgrupp; A" och A"' är oberoende av varandra lägre alkylgrupper; och Y är en anjon.

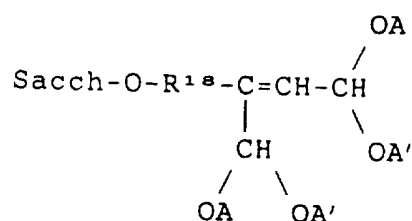
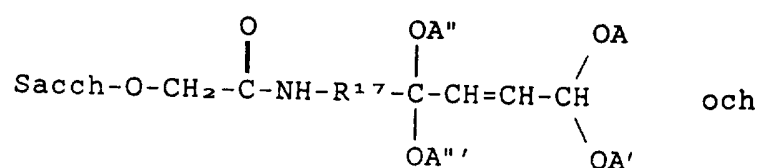
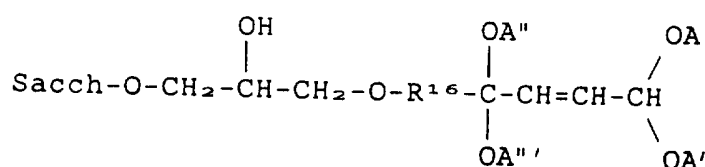
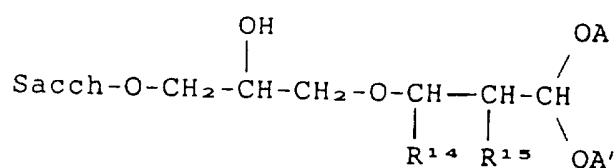
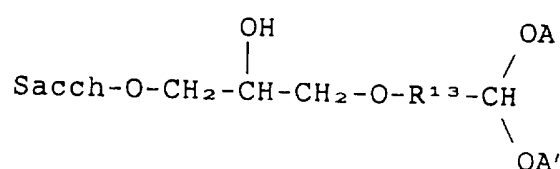
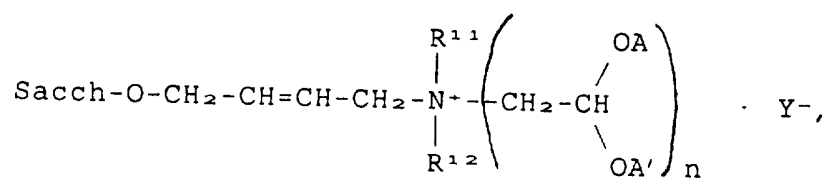
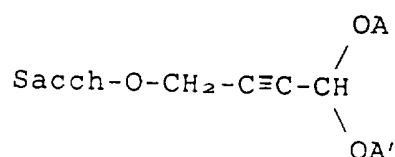
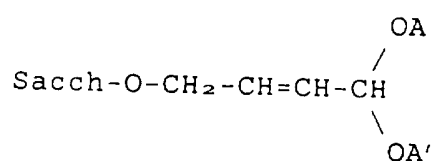
2. Derivat enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att dess struktur är

Stärk-O-CH₂-CH=CH-CHO, Stärk-O-CH₂-C≡C-CHO,



där Stärk-O- betecknar en stärkelsemolekyl och de övriga symbolerna betecknar samma som ovan.

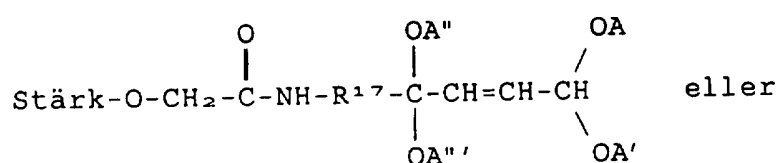
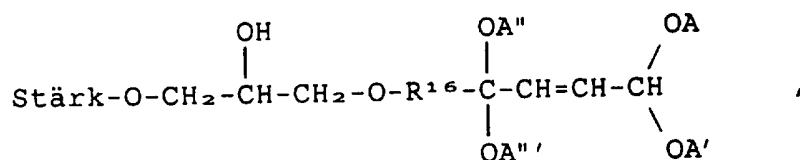
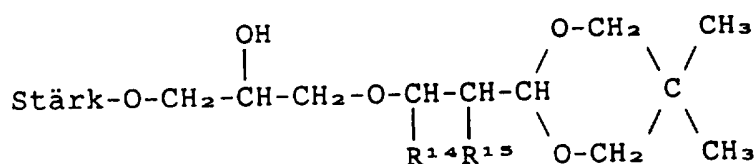
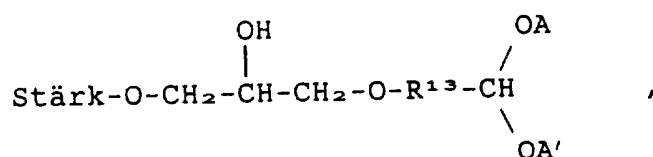
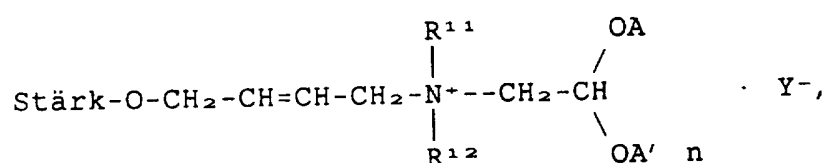
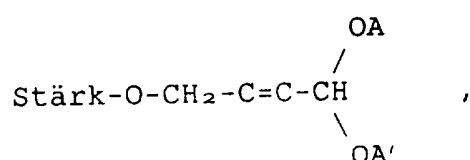
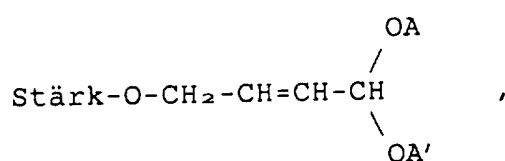
3. Polysackaridderivat som innehåller acetalgrupper, k ä n n e t e c k n a t av att dess struktur är vald bland följande:

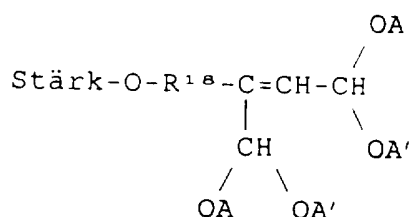


i vilka formler Sacch-O- betecknar en polysackaridmolekyl, n är 1...2, R¹¹ och R¹² är oberoende av varandra en lägre alkylgrupp då n är 1, och R¹¹ eller R¹² är en lägre alkylgrupp då n

är 2; R^{13} är en alkylgrupp, som valbart kan innehålla en eterbindning; R^{14} och R^{15} är oberoende av varandra väte eller en metylgrupp; R^{16} , R^{17} och R^{18} är oberoende av varandra en lägre alkenylgrupp; A, A', A'' och A''' är oberoende av varandra en lägre alkylgrupp eller A och A' bildar tillsammans en 5- eller 6-lemmad cyklisk acetal; och Y är en anjon.

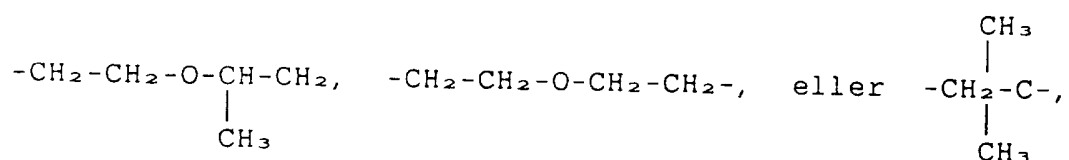
4. Derivat enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t av att det har strukturen





där Stärk-O- betecknar en stärkelsemolekyl och de övriga symbolerna betecknar samma som ovan.

5. Derivat enligt patentkravet 1 eller 3, k ä n n e t e c k n a t av att R^{11} och R^{12} är $-\text{CH}_3$ grupper; R^{13} är



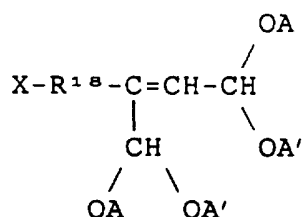
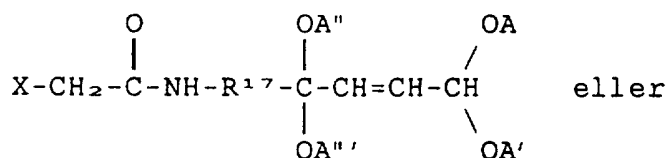
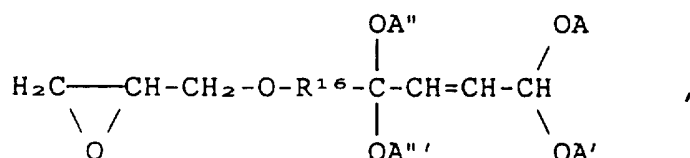
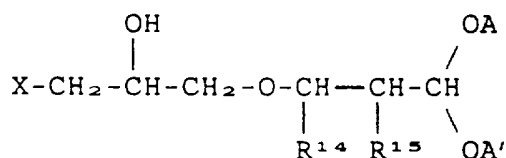
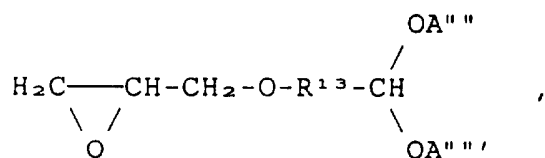
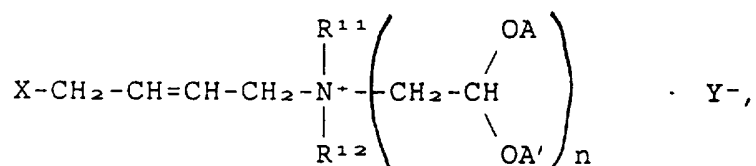
R^{14} och R^{15} är $-\text{H}$ eller R^{14} är $-\text{CH}_3$ och R^{15} är $-\text{H}$; R^{16} , R^{17} och R^{18} är $-\text{CH}_2-$; och polysackariden är stärkelse, gummi eller cellulosa.

6. Derivat enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t av att stärkelsen är härledd ur vaxmajs, majs, mycket amyloshaltig majs, potatis, ris, batat eller tapioka; gummit är guar gummi; och cellulosan är ett cellulosaderivat.

7. Förfarande för framställning av torrstarkt papper, våtstarkt papper, temporärt våtstarkt papper eller papper med kombinationer av dessa egenskaper, k ä n n e t e c k n a t av att det omfattar ett steg, där man tillsätter till massan i vilket som helst skede innan formningen av banan som ett medel för förbättring av papprets styrka ett aldehydhaltigt stärkelsederivat enligt patentkravet 2 i en mängd om 0,1...10 vikt-% beräknat på pappersmassans vikt.

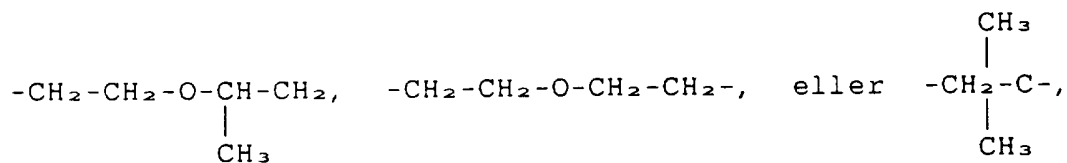
8. Papper, k ä n n e t e c k n a t av att det innehåller som ett medel för förbättring av papprets styrka en aldehydhaltig polysackarid enligt patentkravet 2 i en mängd om 0,1...10 vikt-% beräknat på pappersmassans vikt.

9. Acetal, k ä n n e t e c k n a d av att dess struktur är



i vilka formler R^{11} och R^{12} är oberoende av varandra en lägre alkylgrupp då n är 1, och R^{11} eller R^{12} är en lägre alkylgrupp då n är 2; R^{14} och R^{15} är oberoende av varandra väte eller en metylgrupp; R^{16} , R^{17} och R^{18} är oberoende av varandra en lägre alkenylgrupp; A , A' , A'' , A''' , A'''' och A''''' är oberoende av varandra en lägre alkylgrupp eller A och A' bildar tillsammans en 5- eller 6-lemmad cyklisk acetal; och X är halogen.

10. Acetal enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a d av att R^{11} och R^{12} är $-\text{CH}_3$ grupper; R^{13} är



R^{14} och R^{15} är H eller R^{14} är $-\text{CH}_3$ och R^{15} är H; A och A' är vardera en grupp $-\text{CH}_3$ eller $-\text{C}_2\text{H}_5$ eller A och A' bildar tillsammans gruppen

