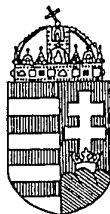


(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

205 955 B

(21) A bejelentés száma: 4204/86
(22) A bejelentés napja: 1986.10.07.
(30) Elsőbbségi adatok:
785 624 1985. 10. 08. US

(51) Int. Cl.⁵

C 08 B 37/00

(40) A közzététel napja: 1987. 07. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1992. 07. 28. SZKV 92/07

(72) Feltalálók:

Colegrove, George T., San Diego, Kalifornia (US)
Lindroth, Thomas A., Spring Valley, Kalifornia (US)

(73) Szabadalmas:

Merck and Co., Inc., Rahway, New Jersey (US)

(54) **Eljárás alacsony viszkozitású heteropoliszacharidok előállítására**

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás alacsony viszkozitású heteropoliszacharidok, és pedig xantángumi, S-194 heteropoliszacharid, guargyanta előállítására. A találmány értelmében a heteropoliszacharidokat EDTA és Ferro-

szulfát jelenlétében hidrogén-peroxiddal melegítve degradálják. A kapott alacsony viszkozitású heteropoliszacharidok az ipar számos területén, így például peszticidek adalékanyagaként használhatók.

A találmány tárgya eljárás alacsony viszkozitású heteropoliszacharidok előállítására.

A heteropoliszacharidok viszkozitásfokozó adalékanyagként való felhasználása az élelmiszeripar és az ipar más területein széles körben ismert. Ezeket az anyagokat általában azért használják, mert alkalmasak vizes oldatok besűrítésére viszonylag kis alkalmazási koncentrációnál is. Ilyen ismert poliszacharidok például a xantángumi (*Xanthomonas campestris* aerob fermentációjával előállított biopolimer), az S-194 heteropoliszacharid (*Alcaligenes* ATCC 31 961 törzs-tápközegen történő aerob fermentációjával előállított biopolimer, a 4 401 760 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírásban ismertetett eljárás szerint) és a guargyanta (a Leguminosae családba tartozó *Cyanopsis tetragonolobus* guar növény magvának kivonata). Ezek a poliszacharidok különböző formában ismeretesek. Így például a guargyanta származékai az oxidált guar, karboxi-metilézett guar, hidroxil-alkilezett guar stb. A xantángumik közül a különböző pírúvátszármazékok (66 961 számú európai szabadalmi leírás) és kalciumszármazékok (például a 4 375 512 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás, Richmon) ismeretesek. Módosított reológiai tulajdonságú xantángumik szintén ismeretesek. Így például a 4 299 825 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás „alacsony viszkozitású” xantángumit ismertet, amelynek 8–15 tömeg%-os viszkozitása 10 000–20 000 mPa.s.

Kísérleteink során nagyon kis viszkozitású heteropoliszacharidokat fejlesztettünk ki, amelyek például olyan szilárd herbicid készítményekben alkalmazhatók, amelyek a bipiridíniumsókat nagy koncentrációban tartalmazzák. A kompozíciók nem mutatnak felületi kikristályosodást. Ezek a kis viszkozitású heteropoliszacharidok más ipari és mezőgazdasági területeken is alkalmazhatók.

A találmány tárgya tehát eljárás alacsony viszkozitású heteropoliszacharidok előállítására. Ezek az alacsony viszkozitású poliszacharidok az alacsony viszkozitású xantángumi, alacsony viszkozitású S-194 heteropoliszacharid és az alacsony viszkozitású guargyanta. Alacsony viszkozitású xantángumin és S-194 heteropoliszacharidon olyan anyagokat értünk, amelyeknek viszkozitása 15–300 mPa.s. (5 tömeg%-os oldatban, Brookfield LVT viszkozítméterben 25 °C-on, 60 ford/perc értéknél, 2-es orsóval mérve). A viszkozitás előnyösen 200–300 mPa.s. Alacsony viszkozitású guargyantán olyan anyagot értünk, amelynek viszkozitása 15–100 mPa.s., 5 tömeg%-os oldatban, a fenti módon mérve. A viszkozitás előnyösen 50–100 mPa.s.

Az alacsony viszkozitású heteropoliszacharidok különféle módszerekkel állíthatók elő. Egy módszer szerint hidrogén-peroxidot használhatunk a Fenton-féle reagenshez hasonló kikészítésben. Ez a készítmény 0,15–0,25 tömeg% H_2O_2 -ot, 0,05 tömeg% $FeSO_4$ -ot és 0,10 tömeg% EDTA-t, azaz etilén-dinitrilo-tetraecet-sav-tetranátrium-sót tartalmaz. Ezzel a készítménnyel 10 tömeg%-os guargyanta 10 000 mPa.s.-nél nagyobb viszkozitása (4-es orsóval, 60 ford/perc) 15 perc alatt

60 °C-on mintegy 150 mPa.s.-re csökkenthető. Xantángumi 4 tömeg%-os oldata 5000 mPa.s.-ről 20 mPa.s.-re csökkenthető 30 perc alatt 60 °C-on. A degradálás sebessége, a peroxid koncentrációjával és a hőmérséklettel arányos. A szükséges peroxidmennyiség a gyanta szennyezettségével növekszik.

A guargyanta enzimekkel is degradálható. Így például 0,1 tömeg% hemicelluláz 5,0 pH-nál a guargyanta 10 tömeg%-os szuszpenziójának 10 000 mPa.s. viszkozitását 50 °C-on 48 óra alatt 280 mPa.s.-ra csökkenti.

Hasonló enzim a galaktomannáz. A hemicellulázok és a galaktomannázok a kereskedelembe kaphatók.

A degradálást követően az alacsony viszkozitású poliszacharidok kinyerhetők az oldatból 2–3 térfogatrésnyi izopropanollal kicsapva, majd szárítva és őrlve.

A találmány szerinti eljárással előállított alacsony viszkozitású heteropoliszacharidok az ipar és a mezőgazdaság számos területén alkalmazhatók. Így például alkalmazhatók textilnyomási és -festési eljárásokban, különösen habosított festékek vagy tinták esetén a szétfutás megakadályozására; papírnyomtatásban, különösen habosított tinták esetén; kőolajkinyerés esetén kút-fúró folyadékokban; litográfálásnál a festékadagoló oldatokban, különösen gumiarábikum helyett; detergensként; mikrokapszulázáskor; tintákban, különösen vizes tintákban stabilizátorként; kerámiákban; védőkolloidként; mezőgazdasági habosítóként; tűzoltóhabokban, beleértve a fluor- és nemfluoralapú proteineket és nemproteineket; bevonószerekként, különösen szuszpendálószerként nagy szilárdságú papírbevonatok esetén; emulziókban stabilizátorként; latex ragasztókban viszkozitásfokozóként; kötőanyagként porok agglomerálásánál; kötőanyagként vízzoldható peszticidek esetén; habarcsokban és cementekben nedvességszabályozó anyagként; burkolóanyagként koacerválásos mikrokapszulázásnál; nyers ásványi zagyok esetén diszpergálószerként.

Sok olyan esetben, amikor a találmány szerinti eljárással degradált poliszacharidot herbicid kompozícióban alkalmazzuk, a degradált poliszacharidot nem szükséges kinyerni, hanem maga a reakcióelegy felhasználható a herbicid kompozícióban. Ennek megfelelően a kis viszkozitású heteropoliszacharidok vizes oldatban történő előállítása szintén a találmány tárgykörébe tartozik. Így például a xantángumi vagy az S-194 heteropoliszacharid vizes oldataként a leállított fermentáció fermentlevét használhatjuk.

A találmány szerinti eljárással előállított kis viszkozitású heteropoliszacharidok különösen olyan herbicid kompozíciókban használhatók, amelyek kvaterner bipiridíniumsókat tartalmaznak 14–55 tömeg% mennyiségben a kationra számítva. Az alkalmazott poliszacharid lehet xantángumi, S-194 heteropoliszacharid vagy guargyanta vagy ezek kis viszkozitású keveréke.

A találmány szerinti eljárást a következő példákkal szemléltetjük, a korlátozás szándéka nélkül.

A viszkozitást minden esetben Brookfield LVT viszkozítméterrel 25 °C-on mértük.

*1. példa**Kis viszkozitású xantángumi*

Kb. 4 tömeg% xantángumit tartalmazó, 6000 mPa.s. viszkozitású (4-es orsó, 60 ford/perc) 378,5 l mennyiségű xantángumi fermentlevet proteolitikus enzimmel kezelünk az oldat tisztítása érdekében. A xantángumi tömegére számítva 0,05% lizozimot adunk a fermentléhez, és két óra hosszat reagáltatjuk. Ezután 0,5% HT Proteolitic 200-at (Miles Labs) adunk hozzá, és négy óra hosszat reagáltatjuk.

A fermentlét ezután 60 °C-ra melegítjük, és 0,05% FeSO₄-t, 0,10% tetranátrium-EDTA-t adunk az oldathoz. Ezután hozzáadunk 3,2 l 11,67%-os hidrogén-peroxidot három részletben két óra alatt. A viszkozitás 80 mPa.s.-re csökken (2-es orsó, 60 ford/perc), ekkor a fermentlét 26,6 °C-ra hűtjük, és a pH-t 7,5-re állítjuk be hígított kálium-hidroxiddal. A xantángumit kicsapjuk izopropanollal, megszáritjuk, és 0,177 mm szemcseméretre őrljük.

*2. példa**Száritott xantángumit tartalmazó készítmény*

Vízben feloldunk 0,05 tömeg% ferro-szulfátot és 0,10 tömeg% Na₄EDTA-t, majd 5,0 tömeg% 1. példa szerint előállított, enzimmel kezelt xantángumit és 0,15 tömeg% hidrogén-peroxidot. Az oldatot 75 percig 75 °C-on melegítjük, mialatt a viszkozitás 7500 mPa.s.-ről (4-es orsó, 60 ford/perc) 35 mPa.s.-ra (1-es orsó, 60 ford/perc) csökken. Az oldatot lehűtjük, izopropanollal kicsapjuk, szárítjuk, és 0,177 mm szemcseméretre őrljük.

*3. példa**Tisztított guargyantát tartalmazó készítmény*

0,05 tömeg% ferro-szulfátot, 0,10 tömeg% Na₄EDTA-t és 0,20 tömeg% hidrogén-peroxidot vízsugárkeverővel feloldunk vízben. Tisztított guargyantát (amelyet úgy készítünk, hogy 0,3 tömeg%-os oldatot hidegen diatoma földön szűrünk, és IPA-val kicsapunk) száraz por formájában adagolunk 10 tömeg% végső koncentrációig. A hőmérsékletet 60 °C-on tartjuk, így a viszkozitás 15 perc alatt 10 000 mPa.s.-ről (4-es orsó, 60 ford/perc) 150 mPa.s.-ra (2-es orsó, 60 ford/perc) csökken. Az oldatot lehűtjük, és izopropanollal kicsapjuk, szárítjuk, és 0,42 mm szemcseméretre őrljük.

*4. példa**Tisztított xantángumi és tisztított guargyanta keverékét tartalmazó készítmény*

Az 1. és 3. példa szerint előállított száraz, tisztított xantángumi és száraz, tisztított guargyanta 1 : 1 arányú

keverékből 30 g-ot feloldunk 560 g 70 °C-os, 0,4 g EDTA-t és 0,1 g ferro-szulfátot tartalmazó vízben. Ezután hozzáadunk 25 g 3 térf.%-os hidrogén-peroxid-oldatot részletekben 45 perc alatt. 60 perc alatt a viszkozitás 10 000 mPa.s.-nél nagyobb értékről (4-es orsó, 60 ford/perc) 85 mPa.s.-re (2-es orsó, 60 ford/perc) csökken, ekkor a gyantát izopropanollal kicsapjuk, szárítjuk, és 0,177 mm szemcseméretre őrljük.

*5. példa**Ultraszűrőssel kezelt, alacsony viszkozitású xantángumit tartalmazó fermentlé**Alacsony viszkozitású xantángumi*

4 tömeg% xantángumit tartalmazó fermentlé viszkozitását az 1. példában ismertetett módon, fémkatalizátor jelenlétében, hidrogén-peroxid segítségével csökkentjük. A gyantát kicsapjuk és megszáritjuk. Ezután 5 tömeg%-osra rekonstituáljuk, az oldat viszkozitása 110 mPa.s. (4-es orsó, 60 ford/perc).

Az oldatot nyomás alatti ultraszűrőnek vesszük alá, 18 000 molekulatömegig átengedő membránon, addig cirkuláljuk, míg 30 tömeg% szárazanyagtartalmat nem érünk el. A koncentrált fermentlé viszkozitása 2000 mPa.s. (4-es orsó, 60 ford/perc), és pH-ja 5,0.

*6. példa**S-194-et tartalmazó készítmény*

60 °C-on 5 tömeg% S-194-et, 0,05 tömeg% FeSO₄-ot és 0,15 tömeg% EDTA-t tartalmazó oldatot készítenk Waring-keverőben, ehhez hozzáadunk 3,0 tömeg% hidrogén-peroxidot az S-194 tömegére számítva. Az oldatot 60 percig 60 °C-on tartjuk, mialatt a viszkozitás 10 000 mPa.s. fölötti értékről (4-es orsó, 60 ford/perc) 80 mPa.s.-ra (1-es orsó, 60 ford/perc) csökken. Az oldatot ezután lehűtjük, izopropanollal kicsapjuk, szárítjuk és megőröljük.

SZABADALMI IGÉNYPONT

Eljárás alacsony viszkozitású heteropoliszacharidok, és pedig 5 tömeg%-os oldatban 15–300 mPa.s. viszkozitású xantángumi vagy S-194 heteropoliszacharid, illetve 5 tömeg%-os oldatban 15–100 mPa.s. viszkozitású guargyanta előállítására, *azzal jellemezve*, hogy a xantángumi-, S-194- vagy guargyanta-oldatot 48–83 °C-on a heteropoliszacharid tömegére számítva 0,05–0,25% etilén-diamin-tetraecetsav 0,01–0,1% ferro-szulfát és 2–6% hidrogén-peroxid jelenlétében melegítjük.