

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08B 37/14	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/28337 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. Juli 1998 (02.07.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/07230 (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Dezember 1997 (22.12.97) (30) Prioritätsdaten: 196 54 251.0 23. Dezember 1996 (23.12.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RHODIA ACETOW AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Engesserstrasse 8, D-79108 Freiburg (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KARSTENS, Ties [DE/DE]; Schwimmbadstrasse 23, D-79268 Bötzingen (DE). STEIN, Armin [DE/DE]; Klostermattenstrasse 6a, D-79341 Kenzingen (DE). (74) Anwälte: HAGEMANN, Heinrich usw.; Hagemann, Braun & Held, Postfach 860 329, D-81630 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR IMPROVING THE EXPLOITABILITY AND PROCESSABILITY OF GUAR ENDOSPERM AND PRODUCTS OBTAINED USING SAID METHOD (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG DER VERWERT- UND VERARBEITBARKEIT VON GUAR-ENDOSPERM UND DIE DANACH ERHALTENEN ERZEUGNISSE (57) Abstract The invention relates to a method for improving the exploitability and processability of guar endosperm. According to said method, guar splits are brought into contact with liquid ammonia at an initial pressure which is higher than the atmospheric pressure and at a temperature of at least 25 °C, whereby the amount of liquid ammonia is sufficient to moisten at least the surface of the guar splits and the remaining available guar split/liquid ammonia system volume is increased in an explosion-like manner by reducing the pressure by approximately 5 bars, resulting in the sheath of the guar-splits being torn open. Said ammonia-exploded guar splits can be ground more easily than native guar splits. (57) Zusammenfassung Beschrieben wird ein Verfahren zur Verbesserung der Verwert- und Verarbeitbarkeit von Guar-Endosperm, bei dem Guar-Endospermhälften (Guarsplits) mit flüssigem Ammoniak bei einem gegenüber Atmosphärendruck erhöhten Ausgangsdruck und bei einer Temperatur von mindestens etwa 25 °C in Kontakt gebracht werden, wobei die Menge des flüssigen Ammoniaks zumindest zur Benetzung der Oberfläche der Guar-Endospermhälften ausreicht, und das dem System Guar-Endospermhälften/flüssiges Ammoniak zur Verfügung stehende Volumen unter Senken des Drucks um mindestens etwa 5 bar explosionsartig vergrößert wird und hierdurch die Hülle der Guar-Endospermhälften aufgerissen wird. Diese ammoniakexplodierten Guarsplits sind leichter vermahlbar als native Guarsplits.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

Verfahren zur Verbesserung der Verwert- und Verarbeitbarkeit von Guar-Endosperm
und die danach erhaltenen Erzeugnisse

- 10 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung der Verwert- und Verarbeitbarkeit von Guar-Endosperm und die danach erhältlichen Erzeugnisse in Form ammoniak-explodierter Guar-Endospermhälften (Guarsplits), Guarmehl und Guaranpulver.

Guarmehl wird in der Lebensmittelindustrie als Stabilisator für Speiseeis und einige
15 Weichkäse, als Binde- und Verdickungsmittel für Soßen und ähnliche Erzeugnisse sowie auch in der kosmetischen Industrie verwendet. In der Technik wird Guarmehl zum Appretieren und Schlichten von Textilien und als Verdickungsmittel für Textildruckpasten verwendet. Eine große Menge Guarmehl wird auch in der Papierindustrie als Holländerzusatz zur Erzeugung stärkerer Papiere verwendet.

20

Der Hauptbestandteil von Guarmehl ist Guaran. Guaran ist ein Galactomannan, welches aus etwa 36% D-Galactose und 64% Mannose besteht. Die Mannoseeinheiten sind in Pyranoseform β -1,4-glycosidisch zu langen Hauptketten miteinander verknüpft, an denen die Galactoseeinheiten in Pyranoseform durch α -1,6-glycosidische Bindungen fixiert
25 sind. Beim Guaran trägt jeder zweite Mannosebaustein der Hauptkette eine Galactoseseitengruppe. Das mittlere Molekulargewicht von Guaran ist meist bedeutend größer als 200.000.

Guaran ist im Endosperm des Samens der Guarbohne, *Cyamopsis Tetragonoloba*,
30 enthalten, die in Indien verbreitet ist und seit 1944 in den USA in größerem Maße angebaut wird. Das Endosperm ist ein Nahrungsspeicher für die Entwicklung des Keimlings während der Keimung. Weil Guar eine zweikeimblättrige Pflanze ist, liegen in jedem Samen zwei Endospermhälften vor. Diese Endospermhälften umgeben den

Keimling und sind ihrerseits von einer Samenschale umgeben, die üblicherweise von hellbrauner Farbe ist. Das Endosperm selbst besteht aus einer Zell-Schicht, dem Aleuron, und aus einer Nähr- und Speichersubstanz für den Keimling, dem Guaran. Die Zellen der Aleuronschicht enthalten viele Aleuronkörner, d.h. eingedickte Eiweißvakuolen. In den Aleuronzellen werden bei der Keimung des Guarsamens Enzyme synthetisiert und in das Endosperm abgegeben, um die Reservestoffe zu mobilisieren. Die beiden vorherrschenden Enzymaktivitäten sind α -Galactosidase- und β -Mannase-Aktivität.

Die Entfernung der Samenschale und des Keimlings geschieht technisch durch Mahlschritte und mechanische Aussortierung. Man nutzt hierbei die unterschiedliche Härte der Samenbestandteile. Die mehrstufigen Mahl- und Siebschritte werden oft mit anderen mechanischen Behandlungen zum Aufbrechen der Samen und Sortieren der Bestandteile kombiniert. Es existieren verschiedene Arten von Mühlen, die in Verbindung mit Röstvorgängen oder der Behandlung des Samens mit Wasser oder Säure eingesetzt werden können. Auf eine gründliche Entfernung des Keimlings muß bei Verwendung für Lebensmittel besonders geachtet werden. Das gereinigte Endosperm wird unter der Bezeichnung "Guarsplits" vertrieben.

Die Guarsplits werden üblicherweise zu einem Pulver gemahlen, das Guarmehl oder Guar Gum Powder genannt wird. Die proteinhaltige Endospermhülle der Guarsplits wird hierbei nicht entfernt. Bei bestimmten Anwendungen stört der durch die proteinhaltige Hülle eingebrachte Proteinanteil im Guarmehl. Es existiert daher ein Bedürfnis nach einem einfachen und effizienten Verfahren, nach dem Guaran in sehr reiner Form aus den Guarsplits isoliert werden kann.

Die Mahlung der Guarsplits ist außerdem mit einem erheblichen elektrischen Energieaufwand verbunden. Die Mahlbedingungen beeinflussen ferner die Viskosität der wäßrigen Lösung von Guaran bzw. dessen Derivaten. Es besteht daher ein Bedürfnis nach einem Verfahren, bei dem keine Mahlung der Guarsplits erforderlich ist.

Wäßrige Lösungen von handelsüblichem Guarmehl sind üblicherweise trüb. Die Trübung wird hauptsächlich durch das Vorliegen unlöslicher Anteile des Endosperms hervorgerufen. Aus Guarmehl hergestellte Derivate zeigen zwar im allgemeinen eine verbesserte Löslichkeit und Klarheit der Lösung. Die verbesserte Klarheit rührt von der

5 Derivatisierung und Solubilisierung unlöslicher Samenverunreinigung her. Für bestimmte Anwendungen sind jedoch auch die Eigenschaften von derivatisiertem Guarmehl unzureichend. So zeigt carboxymethylierter Guar eine relativ hohe Strukturviskosität mit einem nur schwach ausgeprägten Newtonschen Bereich bei niedrigen Scherraten. Bei Verwendung von carboxymethyliertem Guar als Verdickungsmittel beim Textildruck

10 stellt sich bei den handelsüblichen Produkten eine schlechte Auswaschbarkeit ein. Die Ursache liegt vermutlich an einer inhomogenen Substituentenverteilung, die ihrerseits davon herrührt, daß die Derivatisierungen in heterogener Reaktion an den gemahlenden Guarsplits durchgeführt werden. Selbst durch Mahlung auf eine sehr kleine Teilchengröße kann dieser Nachteil nicht vollständig behoben werden. Es besteht daher

15 ein Bedürfnis nach einem Guarerzeugnis, das vollständig wasserlöslich ist bzw. in homogener Reaktion derivatisiert werden kann.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Vorschläge zu unterbreiten, mit denen die oben angesprochenen Bedürfnisse befriedigt werden können. Insbesondere soll die

20 Verwert- und Verarbeitbarkeit von Guar-Endospermhälften (Guarsplits) verbessert werden, so auch die Vermahlbarkeit zu Guarmehl. Darüber hinaus soll reines Guaran aus Guarsplits einfach und effizient isoliert werden können, wobei kein Mahlen der Guarsplits erforderlich ist und wobei das Guaran vollständig wasserlöslich ist und in homogener Reaktion derivatisiert werden kann.

25

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Verbesserung der Verwert- und Verarbeitbarkeit von Guar-Endosperm, bei dem Guar-Endospermhälften (Guarsplits) mit flüssigem Ammoniak bei einem gegenüber Atmosphärendruck erhöhten Ausgangsdruck und bei einer Temperatur von mindestens etwa 25°C in Kontakt gebracht

30 werden, wobei die Menge des flüssigen Ammoniaks zumindest zur Benetzung der Oberfläche der Guar-Endospermhälften ausreicht, und das dem System Guar-Endospermhälften/flüssiges Ammoniak zur Verfügung stehende Volumen unter Senken

des Drucks um mindestens etwa 5 bar explosionsartig vergrößert wird und hierdurch die Hülle der Guar-Endospermhälften aufgerissen wird.

Die WO 96/30411 offenbart ein Verfahren zur Aktivierung von Polysacchariden durch Ammoniakexplosion. In einem Beispiel wird Guarmehl mit flüssigem Ammoniak behandelt und explodiert. Die WO 96/30411 legt nicht nahe, anstelle von Guarmehl intakte Guar-Endospermhälften als Ausgangsmaterial einzusetzen.

Bei dem Guar-Endospermausgangsmaterial handelt es sich vorzugsweise um Endospermhälften, die nicht wesentlich vorzerkleinert sind, d.h. im wesentlichen intakte Guarplits.

Bei der Behandlung der Guarplits mit flüssigem Ammoniak kann der flüssige Ammoniak die die Guarplits umgebende Hülle penetrieren und in den Polysaccharidkern eindringen. Bei der anschließenden Explosion nimmt das Volumen des eingedrungenen Ammoniaks schlagartig stark zu. Der gasförmige Ammoniak kann nicht mehr schnell genug durch die Hülle entweichen und führt zu einem Aufreißen der Oberfläche der Guarplits. Das in den nativen Guarplits enthaltene Guaran ist mikrokristallin und weist im allgemeinen einen Kristallinitätsgrad von ca. 20 bis 30% auf. Unter Einwirkung des flüssigen Ammoniaks erfolgt eine zumindest partielle Quellung der Polysaccharidsubstanz. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülketten werden gelöst, da das Ammoniakmolekül mit den Hydroxylgruppen der Nachbarmoleküle konkurriert. Durch die Explosion erfolgt eine Verdampfung des zwischen den Molekülketten befindlichen Ammoniaks. Die Molekülketten, deren intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zuvor gelöst worden sind, werden auseinandergerissen. Dies führt zu einem Aufschluß von normalerweise für Reagentien nur schlecht zugänglichen Bereichen. Insbesondere wird der Polysaccharidanteil durch die Ammoniakexplosion wasserlöslich. Das Guaran in den explodierten Guarplits ist nicht mehr kristallin, sondern amorph.

Wenn im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren von "explosionsartig" gesprochen wird, dann ist dieser Begriff eng zu sehen. Vorzugsweise erfolgt die explosionsartige Volumenvergrößerung innerhalb einer Zeit von weniger als 1 s,

- insbesondere weniger als 0,5 s. Die Ammoniakexplosion des erfindungsgemäßen Verfahrens kann dabei chargenweise oder kontinuierlich geschehen. Bei kontinuierlicher Verfahrensführung wird bei der Betrachtung auf eine inkrementelle Menge Guar-Endospermhälften/flüssiges Ammoniak abgestellt. Die Guar-Endospermhälften und das flüssige Ammoniak werden vorzugsweise in einer Druckeinrichtung in Kontakt gebracht und das System Guar-Endospermhälften/flüssiges Ammoniak durch Überführen in einen Explosionsraum mit gegenüber der Druckeinrichtung größerem Volumen entspannt. Vorzugsweise liegt der Ausgangsdruck zwischen etwa 5 und 46 bar und insbesondere zwischen etwa 25 und 30 bar. Der Mindestdruckabfall von 5 bar ist kritisch. Wird er unterschritten, dann wird das Erfindungsziel nicht erreicht. Der obere Grenzwert von etwa 46 bar führt bei seiner Überschreitung nicht zu weitergehenden Vorteilen. Seine Einstellung bedingt einen relativ großen apparativen Aufwand, so daß eine weitere Anhebung unter praktischen Erwägungen nicht sinnvoll ist. Mit dem angegebenen Druckrahmen korreliert die Temperatur von etwa 25 bis 85°C bzw. 55 bis 65°C.
- Vorzugsweise wird der Ausgangsdruck in dem System Guar-Endospermhälften/flüssiges Ammoniak explosionsartig um mindestens etwa 10 bar und insbesondere etwa 30 bar gesenkt. Vorzugsweise erfolgt die Explosion in einen Explosionsraum, der unter Vakuum gehalten wird.
- In die Druckeinrichtung muß eine ausreichende Menge Ammoniak eingepreßt werden, so daß unter den erfindungsgemäß erforderlichen Druck- bzw. Temperaturbedingungen flüssiges Ammoniak vorhanden ist und zumindest die Oberfläche der Guar-Endospermhälften benetzt ist. Vorzugsweise entfallen auf 1 Masse-Teil Guar-Endospermhälften mindestens etwa 1 Masse-Teil flüssiges Ammoniak, insbesondere mindestens etwa 2 Masse-Teile und ganz besonders bevorzugt etwa 5 bis 10 Masse-Teile flüssiges Ammoniak.

Der Schritt der Ammoniakexplosion des erfindungsgemäßen Verfahrens kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Bei diskontinuierlicher Verfahrensführung weist die Apparatur im wesentlichen einen Druckbehälter, der mit dem zu behandelnden Gut befüllt werden kann, und einen über ein Ventil daran angeschlossenen Auffang- bzw. Expansionsbehälter auf. Es gilt hierbei zu beachten, daß das

Ventil im geöffneten Zustand eine große lichte Öffnung aufweist, damit sich beim Explosionsvorgang die Guar-Endospermhälften nicht stauen und nicht lediglich Ammoniak entweicht. Der Expansionsbehälter weist gegenüber dem Druckbehälter ein vielfaches Volumen auf, beispielsweise beträgt das Volumen des Druckbehälters 1 l und
5 das Volumen des Expansionsbehälters 30 l. Der Druckbehälter ist mit einer Zufuhrleitung für Ammoniak, gegebenenfalls unter Zwischenschaltung einer druckerhöhenden Vorrichtung, verbunden. Zur weiteren Druckerhöhung kann außerdem eine Zufuhrleitung für Inertgase, z.B. Stickstoff, vorgesehen sein.

- 10 In kontinuierlicher Weise könnte das Verfahren unter Heranziehen eines rohr- oder zylinderförmigen, druckfesten Reaktors durchgeführt werden, bei dem das Inkontaktbringen von Guar-Endospermhälften und flüssigem Ammoniak im Zylinder des Reaktors stattfindet und das imprägnierte Material mit Hilfe einer Förderschnecke als Pfropfen durch den Reaktor transportiert wird und intermittierend durch ein Ventil oder
15 ein geeignetes System von Druckschleusen in einen Auffangraum ausgetragen wird.

Die Kontaktzeit zwischen dem flüssigen Ammoniak und den Guar-Endospermhälften ist nicht kritisch. Sie beträgt vorzugsweise mindestens etwa 1 min, in der Regel 4 bis 8 min oder mehr. Nach der Explosion enthält das anfallende Material im allgemeinen weniger
20 als etwa 2 Gew.-% Ammoniak. Der Restammoniakgehalt ist für das weitere Verfahren unkritisch.

Eine erste vorteilhafte Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das (ammoniak-) explodierte Material mit einem Extraktionsmittel behandelt wird, so
25 daß das Guaran im wesentlichen in die Lösung geht und die Endospermhüllen im wesentlichen ungelöst bleiben, die Endospermhüllen abgetrennt werden und, fakultativ, aus der Guaranlösung Guaran gewonnen wird.

Bevorzugte Extraktionsmittel für die Behandlung des ammoniakexplodierten Materials
30 sind wäßrige Medien, insbesondere Wasser, oder andere Lösungsmittel mit vergleichbaren Lösungseigenschaften. Bei der Extraktion des ammoniakexplodierten Materials mit z.B. Wasser löst sich der Polysaccharidanteil der Guarsplits bereitwillig,

während die die Splits umgebende Hülle unlöslich bleibt und nach üblichen Techniken, z.B. durch Filtration oder Zentrifugation, abgetrennt werden kann. Das explodierte Material wird vorzugsweise bei einer Temperatur von etwa 25 bis 95°C mit dem Extraktionsmittel behandelt.

5

Die wäßrige Guaranolösung kann als solche, z.B. zu Derivatisierungen in homogener wäßriger Phase, verwendet oder nach üblichen Verfahren getrocknet werden. Zur Trocknung sind insbesondere die Sprühtrocknung oder Trommeltrocknung geeignet. Das anfallende Pulver ist in Wasser unter Bildung sehr klarer Lösungen hervorragend löslich.

10

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren fällt also Guarán als wäßrige Lösung bzw. Pulver hervorragender Wasserlöslichkeit an, so daß zur Herbeiführung der Wasserlöslichkeit keine weitergehende Derivatisierung mehr erforderlich ist. Sofern im Einzelfall gewünscht, führt die Derivatisierung von erfindungsgemäß hergestelltem

15 Guarán zu Produkten mit überraschend verbesserten Eigenschaften, da durch die verbesserte Akzessibilität für die Derivatisierungsreagentien homogenere Derivatisierungsprodukte erhalten werden. Deren Herstellung ist mit einem geringeren Chemikalieneinsatz und einem geringeren Anfall von Nebenprodukten möglich. Die Homogenität der Substituentenverteilung ist dabei höher. Durch das erfindungsgemäße
20 Verfahren erleidet das Guarán keinen nennenswerten DP-Abbau. Durch Röntgenbeugungsspektren konnte nachgewiesen werden, daß das ursprünglich zumindest teilkristalline Guarán nunmehr amorph ist. Das Molekulargewicht liegt merklich unter dem des nativen Ausgangsmaterials. Als Rahmen für das erfindungsgemäß durch Extraktion aus den ammoniakexplodierten Guarsplits gewonnene Guarán ist ein Molekulargewicht
25 von etwa 1,5 bis 2,5 Millionen, insbesondere etwa 1,8 bis 2,2 Millionen zu setzen. Der Anteil der erfindungsgemäß ammoniakexplodierten Guarsplits an wasserlöslicher Fraktion liegt zwischen etwa 53 und 59 Gew.-%, insbesondere zwischen etwa 56 und 66 Gew.-%. Werden die erfindungsgemäß erhaltenen ammoniakexplodierten Guarsplits einem üblichen Mahlen auf eine Teilchengröße von etwas mehr als etwa 100 µm
30 unterzogen, dann führt dies zu einer weiteren Senkung des Molekulargewichts des Guaráns in dem Mahlgut. Hierbei ergeben sich Molekulargewichtswerte von etwa 1,4 bis 1,65 Millionen, während der wasserlösliche Anteil etwa 65 bis 77 Gew.-% beträgt.

Werden schließlich die Guarsplits getrocknet und dann bis auf eine Teilchengröße von etwa 100 μm gemahlen, dann tritt eine besonders starke Senkung des Molekulargewichts des Guarans ein. In diesen Fällen liegt dessen Molekulargewicht zwischen etwa 450 000 und 900 000, wobei der wasserlösliche Anteil zwischen etwa 71 und 85 Gew.-% liegt.

5

Die erfindungsgemäß erhaltenen bzw. ammoniakexplodierten Guarsplits sind darüber hinaus wie folgt zu kennzeichnen: Sie zeigen eine durch die Ammoniakexplosion aufgerissene Hülle. Diese Hülle bleibt nach der Ammoniakexplosion im wesentlichen chemisch unverändert. Das in Guarsplits enthaltene bzw. daraus gewonnene Guarane zeigt gesteigerte Reaktivität bei chemischen Umsetzungen, so bei der Veretherung (Carboxymethylierung), insbesondere bei der Silylierung. Das noch eingeschlossene Guarane ist porös und amorph. Die Porosität kann man wie folgt beschreiben: Die Ammoniakexplosion der Guarsplits schafft Vakuolen (Hohlräume) im Inneren der Splits, die durch den gasförmig entweichenden Ammoniak mit der Oberfläche über Kanäle in Verbindung stehen. In gequollenem Zustand sind die Splits bis zum Dreifachen ihres Volumens gequollen. Die Porosität läßt sich durch rasterelektronische Aufnahmen nachweisen, wozu auf die anliegenden rasterelektronischen Darstellungen verwiesen sei. Das Molekulargewicht liegt in dem oben bezeichneten Rahmen. Der wasserlösliche Anteil, der im wesentlichen auf Guarane zurückgeht, wurde ebenfalls oben rahmenmäßig bezeichnet. Darüber hinaus hat es sich gezeigt, daß die Quellbarkeit der ammoniakexplodierten Guarsplits gegenüber den nicht-explodierten nativen Materialien stark zunimmt, was auch für die unterschiedlichsten Medien gilt, so z.B. Wasser oder ein Gemisch "Wasser + Soda" bei Raumtemperatur oder auch bei erhöhten Temperaturen. Bei Messungen bei einer Temperatur von 23°C in einem wäßrigen Medium hat es sich gezeigt, daß erfindungsgemäß erhaltene Guarsplits eine um nahezu 100 % größere Quellung als die nativen Vergleichsprodukte nach einer Quellzeit von 60 Minuten zeigte. Bei einem vorgegebenen Quellvolumen bedeutet das, daß dieses von erfindungsgemäß erhaltenen Guarsplits in der halben Zeit erreicht wird. Wenn in Einzelfällen im Hinblick auf bestimmte Verwendungen des Guarans das Trocknen zur Entfernung von Restammoniak nicht ausreicht, dann läßt sich dieses Restammoniak dadurch weitergehend und ausreichend entfernen, indem ein Austausch mit z.B. Isopropanol durchgeführt wird. Ferner hat es sich gezeigt, daß die ammoniakexplodierten Guarsplits

30

weniger flüchtigen Anteil als die Vergleichssplits aufweisen. Darüber hinaus ist die Klarheit der Lösung ammoniakexplodierter Guarsplits geringfügig höher als die der Vergleichssplits. Diese verbesserte Transparenz läßt vermuten, daß die ammoniakexplodierten Guarsplits weniger wasserunlösliche Materialien enthalten.

5

Eine weitere Fortbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die durch die erfindungsgemäß genutzte Ammoniakexplosion erhaltenen explodierten Guarsplits in üblicher Weise zu Guarmehl zu vermahlen. Dabei ist es im allgemeinen bevorzugt, daß während des Mahlvorgangs Wasser zugesetzt ist. Sollte im Einzelfall kein Wasser beim Mahlen zugegen sein, dann wird dem Vermahlen zweckmäßigerweise ein Trocknen vorgeschaltet.

10

Die Erfindung soll nun durch die nachfolgenden Beispiele und die angefügten Figuren näher erläutert werden, von denen

15

Figur 1 eine elektronenmikroskopische Aufnahme von erfindungsgemäß behandelten Guarsplits,

Figur 2 eine elektronenmikroskopische Aufnahme unbehandelter Guarsplits ist, und

20

Figur 3 den Verlauf der Viskosität der wäßrigen Lösung zeigt, wenn erfindungsgemäß behandelte Guarsplits bzw. unbehandelte Guarsplits in Wasser bzw. unbehandelte Guarsplits in Ammoniakwasser gerührt werden.

Beispiel 1

25

300 g handelsübliche Guarsplits wurden in einen Autoklaven eines Volumens von 1 l mit einer Doppelwand zur Dampfbeheizung gegeben. Anschließend wurden 500 g flüssiges Ammoniak über ein Ventil in den Autoklaven gepreßt. Durch die zusätzliche Dampfheizung des Autoklavs wurde die Temperatur auf 66°C angehoben. Hierbei stellte sich innerhalb des Autoklaven ein Druck von ca. 20 bar. Das System wurde 60 s unter diesen Bedingungen gehalten. Anschließend wurde es durch Öffnung eines Ventils (Durchmesser der Öffnung : 4 cm) schlagartig und gänzlich in einen Auffangbehälter eines

30

Volumens von 30 l entspannt. Der Ammoniakgehalt des im Auffangbehälter anfallenden Erzeugnisses lag bei etwa 0,8 Gew.-%, bezogen auf das Guar.

Man erkennt in den Figuren 1 bzw. 2, daß die Ammoniakexplosion zu einem Aufreißen
5 der Oberfläche der Splits führt, während beim unbehandelten Split die Oberfläche glatt und geschlossen erscheint.

Beispiel 2

10 8 g der ammoniakexplodierten Guarsplits wurden in ein temperiertes Doppelmantelgefäß gebracht, das 192 g Wasser von 50°C enthielt. Das Gefäß war mit einem Rührer (Heidolph RZR2101 electronic Antrieb) ausgerüstet, der es ermöglichte, das Drehmoment der gerührten Masse zu verfolgen. Der verwendete Rührer war ein Flächenrührer, es wurde bei 250 U/min gearbeitet. Der Verlauf des Drehmoments entspricht
15 dem Widerstand, den die wäßrige Lösung auf das Rührwerkzeug ausübt und damit der Viskosität der wäßrigen Lösung. Die Viskosität hängt von der gelösten Menge an Guaran ab und steigt mit zunehmender Konzentration dieses Biopolymeren. Nach 2,5 h erreicht der Verlauf des Drehmomentes ein Plateau. Hieraus kann geschlossen werden, daß der Lösevorgang beendet ist. Bei visueller Beobachtung sind ungelöste Partikel (EndospERMHÜLLen) erkennbar, die nach dem Abstellen des Rührers auf den Boden des Gerätes
20 absinken. Die überstehende Lösung ist klar und kann abdekantiert werden.

In Vergleichsversuchen wurden unbehandelte Guarsplits (Handelsform) unter gleichen Bedingungen in Wasser gerührt und der Verlauf des Drehmoments verfolgt. Ferner
25 wurden unbehandelte Splits in 4%igem Ammoniakwasser bei 25°C gerührt. Der jeweilige Verlauf des Drehmoments ist in Figur 3 dargestellt. Bei den Vergleichsversuchen kam es zu keinem nennenswerten Viskositätsanstieg. Dies deutet darauf hin, daß keine Auflösung von Guaran aus den unbehandelten Guarsplits erfolgte.

30 Weitergehende Bestimmungen ergaben folgendes: Durch Gelchromatographie-Analyse wurde festgestellt, daß die ammoniakexplodierten Guarsplits Guaran eines Molekulargewichts von 1 996 000 und einen wasserlöslichen Anteil von 61 Gew.-% enthielten. Die

entsprechenden Werte bei den Vergleichssplits ergaben ein Molekulargewicht von 278 900 und 51 Gew.-%.

Beispiel 3

5 Es sollte hier der Einfluß des Mahlens und gegebenenfalls des vorausgeschalteten Trocknens auf das Molekulargewicht des Guarans in dem erhaltenen Guaranmehl sowie der Anteil an wasserlöslicher Fraktion ermittelt werden. Herangezogen wurden daher native Guarsplits sowie ammoniakexplodierte Guarsplits nach Beispiel 2. In einem Fall
10 wurde lediglich auf einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von mehr als 100 μm gemahlen. Dies erfolgte in einer sogenannten Kryomühle unter schonenden Bedingungen sowie unter Zusatz flüssigen Stickstoffs. Darüber hinaus wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem das Mahlen auf einen durchschnittlichen Teilchendurchmesser von etwa 100 μm erfolgte, wobei bei einer Temperatur von 40°C über Nacht in einem Va-
15 kuumtrockenschrank getrocknet wurde. Danach ergaben sich die aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlichen Daten:

Tabelle

	Native Guarsplits		Ammoniakbehandelte Guarsplits	
	Molekular- gewicht	wasserlösliche Fraktion	Molekular- gewicht	wasserlösliche Fraktion
Guarsplits	2 789 000	51%	1 996 000	61%
Guarsplits nach Mahlen 1)	1 720 000	60%	1 510 000	71%
Guarsplits nach Trock- nen und Mahlen 2)	1 129 000	66%	577 400	78%

Anmerkungen:

- 1) Es erfolgt eine schonende Kryomahlung unter Zusatz von flüssigem Stickstoff auf einen Teilchendurchmesser $> 100 \mu\text{m}$.
- 2) Es erfolgt hier zunächst ein Trocknen bei 40°C über Nacht im Vakuum. Es schließt
5 sich eine schonende Kryomahlung unter Zusatz von flüssigem Stickstoff auf eine durchschnittliche Teilchengröße von $100 \mu\text{m}$ an.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Verbesserung der Verwert- und Verarbeitbarkeit von Guar-Endosperm, bei dem Guar-Endospermhälften (Guarsplits) mit flüssigem Ammoniak bei einem gegenüber Atmosphärendruck erhöhten Ausgangsdruck und bei einer Temperatur von
10 mindestens etwa 25°C in Kontakt gebracht werden, wobei die Menge des flüssigen Ammoniaks zumindest zur Benetzung der Oberfläche der Guar-Endospermhälften ausreicht, und das dem System Guar-Endospermhälften/flüssiges Ammoniak zur Verfügung stehende Volumen unter Senken des Drucks um mindestens etwa 5 bar explosionsartig vergrößert wird und hierdurch die Hülle der Guar-Endospermhälften
15 aufgerissen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die explosionsartige Volumenvergrößerung innerhalb einer Zeit von weniger als 1 s durchgeführt wird.

20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Guar-Endospermhälften und das flüssige Ammoniak in einer Druckeinrichtung in Kontakt gebracht werden und das System Guar-Endospermhälften/flüssiges Ammoniak durch Überführen in einen Explosionsraum mit gegenüber der Druckeinrichtung größerem Volumen entspannt wird.

25

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Ausgangsdruck zwischen etwa 5 und 46 bar eingestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in
30 der Druckeinrichtung vor der explosionsartigen Volumenvergrößerung zwischen etwa 25 und 85°C eingestellt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Ausgangsdruck explosionsartig um mindestens etwa 10 bar gesenkt wird.
- 5 7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Masse-Teil Guar-Endospermhälfen mindestens 1 Masse-Teil flüssiges Ammoniak eingesetzt wird.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
10 gekennzeichnet, daß das explodierte Material mit einem Extraktionsmittel behandelt wird, so daß das Guaran im wesentlichen in die Lösung geht und die Endospermhüllen im wesentlichen ungelöst bleiben, die Endospermhüllen abgetrennt und, fakultativ, aus der Guaranlösung Guaran gewonnen wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß ein wäßriges Extraktionsmittel, insbesondere Wasser, verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß das explodierte Material bei einer Temperatur von etwa 25 bis 95°C mit dem Extraktionsmittel behandelt
20 wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Endospermhüllen durch Filtration oder Zentrifugation abgetrennt werden.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Guaran durch Sprühtrocknen gewonnen wird.
13. Guaranpulver, erhältlich durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das ammoniak-explodierte Material zu Guarmehl vermahlen wird.

15. Ammoniakexplodierte Guar-Endospermhälfte (Guarsplits), erhältlich durch das Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7.

16. Guarmehl, erhältlich durch das Verfahren nach Anspruch 14 oder 15.

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/07230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08B37/14

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08B C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 196 11 416 A (RHÔNE-POULENC RHODIA) 26 September 1996 cited in the application see page 6, line 24 - line 30; example 6 ---	1-16
Y	US 2 496 670 A (OWEN A. MOE) 7 February 1950 see column 1, line 53 - column 2, line 10 ---	1-16
A	EP 0 048 612 A (MEYHALL CHEMICAL) 31 March 1982 see page 1, line 26-30 see page 3, line 37 - page 4, line 5 ---	
A	DE 12 61 384 B (DR. GERHARD STALMANN) 15 February 1968 ---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 June 1998

Date of mailing of the international search report

10/06/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lensen, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/07230

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 31 701 A (TOSENO-BETRIEB GÜNTHER DÖRNBRACK) 21 March 1985 ----	
A	DE 24 41 012 A (SCHOLTEN-HONIG RESEARCH) 13 March 1975 see page 3, last paragraph - page 4, line 5 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/07230

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19611416 A	26-09-1996	AU 5148196 A CA 2214245 A CZ 9703005 A WO 9630411 A EP 0817803 A PL 322468 A SK 128597 A	16-10-1996 03-10-1996 17-12-1997 03-10-1996 14-01-1998 02-02-1998 04-03-1998
US 2496670 A	07-02-1950	NONE	
EP 48612 A	31-03-1982	AU 7515981 A DK 417881 A JP 57085801 A	01-04-1982 27-04-1982 28-05-1982
DE 1261384 B		GB 1069167 A	
DE 3331701 A	21-03-1985	NONE	
DE 2441012 A	13-03-1975	US 3912713 A FR 2242401 A GB 1425689 A NL 7411519 A	14-10-1975 28-03-1975 18-02-1976 04-03-1975

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/07230

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08B37/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08B C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 196 11 416 A (RHÔNE-POULENC RHODIA) 26. September 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 6, Zeile 24 - Zeile 30; Beispiel 6 ---	1-16
Y	US 2 496 670 A (OWEN A. MOE) 7. Februar 1950 siehe Spalte 1, Zeile 53 - Spalte 2, Zeile 10 ---	1-16
A	EP 0 048 612 A (MEYHALL CHEMICAL) 31. März 1982 siehe Seite 1, Zeile 26-30 siehe Seite 3, Zeile 37 - Seite 4, Zeile 5 ---	
A	DE 12 61 384 B (DR. GERHARD STALMANN) 15. Februar 1968 ---	
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Juni 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/06/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lensen, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/07230

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ²	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 33 31 701 A (TOSENO-BETRIEB GÜNTHER DÖRNBRACK) 21.März 1985 ---	
A	DE 24 41 012 A (SCHOLTEN-HONIG RESEARCH) 13.März 1975 siehe Seite 3, letzter Absatz - Seite 4, Zeile 5 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/07230

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19611416 A	26-09-1996	AU 5148196 A	16-10-1996
		CA 2214245 A	03-10-1996
		CZ 9703005 A	17-12-1997
		WO 9630411 A	03-10-1996
		EP 0817803 A	14-01-1998
		PL 322468 A	02-02-1998
		SK 128597 A	04-03-1998
US 2496670 A	07-02-1950	KEINE	
EP 48612 A	31-03-1982	AU 7515981 A	01-04-1982
		DK 417881 A	27-04-1982
		JP 57085801 A	28-05-1982
DE 1261384 B		GB 1069167 A	
DE 3331701 A	21-03-1985	KEINE	
DE 2441012 A	13-03-1975	US 3912713 A	14-10-1975
		FR 2242401 A	28-03-1975
		GB 1425689 A	18-02-1976
		NL 7411519 A	04-03-1975