



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU UTLAGGNINGSSKRIFT

86308

C (15) Patent julkaistu
Patent publicat 10 08 1988
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 08B 37/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	863991
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	02.10.86
(24) Alkupäivä - Löpdag	02.10.86
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	09.04.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.04.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
08.10.85 US 785624 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Merck & Co., Inc., Rahway, N.J., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Colegrove, George T., 5238 Fontaine Street, San Diego, Cal., USA, (US)
2. Lindroth, Thomas A., 10810 Vista Del Sur, Spring Valley, Cal., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Heteropolysakkarideja, joilla on alhainen viskositeetti
Heteropolysackarider med låg viskositet

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

GB C 1395502 (A 01N 9/22), US A 2767167 (260-209),
JP A A-59175-436, Patent Abstracts of Japan, vol. 9, nro 28 (C-264) 1985

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee heteropolysakkarideja, joilla on alhainen viskositeetti, esim. ksantaani-kumia, S-194:ä ja guar-kumia, sekä näiden valmistusta. Nämä kumit ovat erityisen käyttökelpoisia herbisidikoostumusten valmistukseen.

Keksintö koskee lisäksi herbisidisesti vaikuttavan kvaternäärisen bipyridinium-suolan ja edellä mainitun heteropolysakkaridin kiinteitä komplekseja sekä näiden kompleksien valmistusta.

Uppfinningen avser heteropolysackarider med låg viskositet, t.ex. xantangummi, S-194, och guar gummi, samt framställningen av dessa. Dessa gummin är speciellt användbara vid framställningen av herbicidala kompositioner. Uppfinningen avser dessutom ett fast komplex av ett herbicidalt aktivt, kvartärt bipyridiniumsalt och ovannämnda heteropolysackarid samt framställningen av dessa komplex.

Heteropolysakkarideja, joilla on alhainen viskositeetti

Heteropolysakkaridien käyttö viskositeettia korot-
tavina aineina monissa elintarvikkeissa ja teollisuustuot-
5 teissa on hyvin tunnettu. Tyypillisesti näiden aineiden
käyttö perustuu niiden kykyyn paksuntaa vesiliuoksia suh-
teellisen alhaisina konsentraatioina. Ksantaani-kumi (or-
ganismia *X. campestris* aerobisesti fermentoimalla ravinto-
väliaineessa tuotettu biopolymeeri), S-194 (US-patentti-
10 julkaisussa 4 401 760 kuvattua *Alcaligenes*-organismia
ATCC 31961 aerobisesti fermentoimalla ravintoväliaineessa
tuotettu biopolymeeri) ja guar-kumi (*Leguminosae*-heimoon
kuuluvan guar-kasvin siemenuute) ovat kolme tällaista tun-
nettua polysakkaridia. Nämä kumit ovat tunnettuja erilai-
15 sissa muodoissa. Esimerkiksi guar-kumin johdannaiset kä-
sittävät hapetetun, karboksimeetyloidun ja hydroksialkyloi-
dun guar-kumin jne. Tunnetaan myös ksantaani-kumin erilai-
sia pyruvaattiyhdisteitä (EP-patenttijulkaisu 66 961) ja
kalsiumyhdisteitä (US-patenttijulkaisu 4 375 512; Rich-
20 mon). On myös kuvattu ksantaani-kumeja, joiden reologisia
ominaisuuksia on muutettu. Esimerkiksi US-patenttijulkaisu
4 299 825 esittää "alhaisviskoosisen" ksantaani-kumin,
jonka 8 - 15 paino-%:isen liuoksen viskositeetti on 10 000
- 20 000 mPas.

25 Kvaternääriset bipyridiniumsuolat (käytetään myös
nimitystä bipyridylum) ovat käyttökelpoisia herbisidisiä
yhdisteitä. Näistä tavallisimmin käytettyjä ovat parakvat
(1,1'-dimetyyli-4,4'-bipyridiniumkloridi) ja dikvat [6,7-
dihydropyrido (1,2-a; 2',1'-c) pyratsiinidiumdibromidi].
30 Näitä yhdisteitä myydään tyypillisesti kaupallisina vesi-
pitoisina tuotteina. Yritykset vapaasti valuvien, kostu-
tettavien jauhekoostumusten valmistamiseksi näistä suo-
loista eivät ole onnistuneet.

35 GB-patenttijulkaisussa 2 100 603 kuvataan kostutet-
tavia jauhekoostumuksia, joissa on käytetty kantaja-ainee-

na jauhemaista kalsiumsilikaattia. JP-6152-401 (Asahi Chemical) kuvaa jauhekoostumuksia, jotka sisältävät epäorgaanisia natrium-, mangesium- jne. suoloja ja paakkuuntumista estäviä aineita, kuten kalsiumkarbonaattia, booraksia, silikageeliä jne.

US-patenttijulkaisu 4 118 218 (joka liitetään tähän viitteenä) kuvaa menetelmän rakeisen herbisidikoostumuksen valmistamiseksi saostamalla kvaternääristen bipyridiniumsuolojen vesiliuoksesta vaikuttava aine inerteille kantaja-aineille, edullisesti kalsium- tai natriumkloridille. Tässä julkaisussa viitataan myös useisiin JP- ja GB-hakemusjulkaisuihin, joissa on esitetty kiinteitä herbisidikoostumuksia. Mikään näistä koostumuksista ei ole saavuttanut kaupallista menestystä.

Tunnetuissa koostumuksissa ei aktiivisten aineiden konsentraatio ole yleensä ollut riittävä, koostumukset eivät on hydratoituneet kunnolla, eikä aktiivisen aineen kiteytymistä niissä ole kunnolla estetty, jolloin kuivien jauheiden käsittely saattaa olla vaaraksi käyttäjälle. Kiteytymistä esiintyy herbisidisten bipyridiniumsuolojen vesiliuosten kuivuessa. Kiteitä on myös näiden suolojen kuivissa koostumuksissa.

Nyt on valmistettu erittäin alhaisen viskositeetin omaavia heteropolysakkarideja. Ne ovat käyttökelpoisia erittäin konsentroitujen kiinteiden herbisidisten bipyridiniumsuolakoostumusten valmistuksessa. Lisäksi näitä alhaisen viskositeetin omaavia heteropolysakkarideja voidaan käyttää muihin teollisiin ja maatalouden tarkoituksiin.

Keksinnön mukaisia alhaisen viskositeetin omaavia polysakkarideja ovat alhaisviskoosinen ksantaani-kumi, alhaisviskoosinen S-194 ja alhaisviskoosinen guar-kumi. Alhaisviskoosisella ksantaanikumilla tai S-194:llä tarkoitetaan kumia, jonka viskositeetti on 15 - 300 mPas (5 paino-%:inen liuos) mitattuna Brookfield LVT-viskometrillä 25 °C:ssa kierrosluvulla 60 kierr./min karalla n:o 2. Alhais-

viskoosisella guar-kumilla tarkoitetaan kumia, jonka viskositeetti on 15 - 100 mPas (5 paino-%:inen liuos), mitattuna samoin kuin edellä. Edullisesti viskositeetti on 50 - 100 mPas.

- 5 Alhaisviskoosisia polysakkarideja voidaan valmistaa eri tavoin. Eräässä menetelmässä käytetään vetyperoksidia Fenton-reagenssin kaltaisessa koostumuksessa. Koostumus sisältää 0,15 - 0,25 % H_2O_2 :a, 0,05 % $FeSO_4$:a ja 0,10 % EDTA:a (etyleenidinitrilotetraetikkahapon tetranatriumsuola).
- 10 Tätä koostumusta käyttämällä 10-%:isen kirkastetun tahnan viskositeetti voidaan alentaa yli 10 000 mPas:n arvosta (kara n:o 4; 60 kierr./min) noin 150 mPas:n arvoon 15 minuutin käsittelyllä 60 °C:ssa. 4-%:isen ksantaani-kumiliuoksen viskositeetti voidaan alentaa 5 000 mPas:sta
- 15 arvoon 20 mPas 30 minuutin käsittelyllä 60 °C:ssa. Viskositeetin aleneminen on verrannollinen peroksidikonsentraatioon ja lämpötilaan. Tarvittava peroksidimäärä kasvaa kumin epäpuhtauksien lisääntyessä.

- 20 Keksinnön mukaiselle menetelmälle keksinnön mukaisen alhaisviskoosisen polysakkaridin valmistamiseksi on tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksen 3 tunnusmerkkiosassa.

- 25 Guar-kumin viskositeetti voidaan alentaa myös käyttäen entsyymejä. Esimerkiksi 0,1 % hemisellulaasia pH-arvossa 5,0 alentaa 10-%:isen guar-dispersion viskositeetin yli 10 000 mPas:sta 280 mPas:iin 48 tunnin käsittelyllä 50 °C:ssa. Vaihtoehtoisesti käytettävä entsyymi on galaktomannaasi. Hemisellulaasi- ja galaktomannaasientsyymejä on saatavissa kaupallisina tuotteina.

- 30 Pilkkomiskäsittelyn jälkeen alhaisviskoosiset polysakkaridit saadaan talteen liuoksesta saostamalla 2 - 3 tilavuusosalla isopropanolia, kuivaamalla ja jauhamalla.

- 35 Keksinnön mukaisia alhaisviskoosisia polysakkarideja voidaan käyttää moniin erilaisiin teollisiin ja maataloustarkoituksiin. Tällaisia käyttötarkoituksia ovat teks-

tiilien painatus ja värjäys, erityisesti vaahtoväriaine-
tai painoväriformulaatioissa, varsinkin migraatiota estä-
vinä aineina; paperin painatus, erityisesti vaahtopainovä-
riformulaatiot; maaöljyteollisuus, kuten öljynporausliet-
teet; litografia, kuten litografian syövytysliuokset, eri-
tyisesti arabi-kumin korvaajina; pesuaineet; mikrokapse-
lit; painovärit, erityisesti vesipitoisten painovärien
stabilointiaineet; keramiikka; suojakolloidit; maatalouden
vaahtomerkitsijät; tulensammutusvaahdot, joihin kuuluu
fluoripohjaisia ja ei-fluoripohjaisia proteiineja sisältä-
viä ja proteiineja sisältämättömiä aineita; päällysteet,
erityisesti suuren kiintoainepitoisuuden omaavien paperin-
päällysteiden suspendoimisaineina; emulsioiden stabiloin-
tiaineet; lateksiliimojen viskositeettia korottavat ai-
neet; jauheiden agglomerointisideaineet; vesiliukoisten
pestisidien sideaineet; laastien ja sementtien kosteuden-
säätöaineet; seinämateriaalit kompleksisessa koaservaatio-
mikrokapseloinnissa; ja raakamineraalilietteiden disper-
gointiaineet.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä.

Kaikki viskositeetit mitattiin Brookfield LVT-vis-
kosimetrillä 25 °C:ssa. Reagenssien määrät on kulloinkin
laskettu polysakkaridin painosta.

Esimerkki 1

Alhaisviskoosisen ksantaani-kumin valmistus ksan-
taanifermentointiliemestä

378,5 litraa ksantaani-kumifermentointiliettä, joka
sisälsi noin 4 % ksantaani-kumia, jonka viskositeetti oli
6 000 mPas (kara n:o 4; 60 kierr./min), käsiteltiin pro-
teolyyttisellä entsyymillä liuoksen osittaiseksi kirkasta-
miseksi. Liemeen lisättiin 0,05 paino-% lysotsyymiä ja sen
annettiin reagoida 2 tuntia. Sitten lisättiin 0,5 pai-
no-% ainetta HT Proteolytic 200 (elintarvikelaatua oleva
proteolyyttinen entsyymi, joka on saatu bakteerista Bacil-
lus subtilis, joka entsyymi on standardisoitu vakioaktii-

visuuteen maltodekstriinillä; Miles Laboratories) ja sen annettiin reagoida 4 tuntia.

5 Fermentaatti kuumennettiin sitten 60 °C:seen ja liuokseen lisättiin 0,05 paino-% ferrosulfaattia ja 0,10 paino-% EDTA:a. Sitten lisättiin kolmena annoksena 2 tunnin aikana 3,2 litraa 11,67-%:ista vetyperoksidia. Viskositeetti aleni arvoon 80 mPas (kara n:o 2; 60 kierr./min), jolloin fermentaatti jäähdytettiin 26,6 °C:seen ja neutra-
10 loitiin laimealla KOH-liuoksella pH-arvoon 7,5. Ksantaanikumi saostettiin sitten isopropanolilla, kuivattiin ja hienonnettiin 80 mesh'in seulan läpäiseväksi.

Esimerkki 2

Kuivan ksantaani-kumin valmistus

0,05 % ferrosulfaattia ja 0,10 % Na₄EDTA:a liuotettiin veteen, sitten lisättiin 5,0 % esimerkissä 1 valmistettua entsyymillä kirkastettua ksantaani-kumia ja 0,15 % vetyperoksidia. Liuosta kuumennettiin 75 minuuttia 75 °C:ssa, jolloin viskositeetti aleni arvosta 7 500 mPas (kara n:o 4; 60 kierr./min) arvoon 35 mPas (kara n:o 1; 60
20 kierr./min). Liuos jäähdytettiin, saostettiin isopropanolilla, kuivattiin ja hienonnettiin 80 mesh'in seulan läpäiseväksi.

Esimerkki 3

Valmistus kirkastetusta guar-kumista

25 0,05 % ferrosulfaattia, 0,10 % Na₄EDTA:a ja 0,20 % vetyperoksidia liuotettiin veteen vesivaipalla varustetussa sekoittimessa. Kirkastettua guar-kumia (valmistettu suodattamalla kylmä 0,3-%:inen liuos piimaan lävitse ja saostamalla isopropanolilla) lisättiin hitaasti kuivana
30 jauheena siten, että loppukonsentraatioksi saatiin 10 % kumia. Lämpötila pidettiin 60 °C:ssa ja viskositeetti aleni arvosta yli 10 000 mPas (kara n:o 4; 60 kierr./min) arvoon 150 mPas (kara n:o 2; 60 kierr./min) 15 minuutissa. Liuos
35 jäähdytettiin ja guar-kumi saostettiin isopropanolilla, kuivattiin ja seulottiin 40 mesh'in seulan läpäiseväksi.

Esimerkki 4Valmistus kirkastetun ksantaani-kumin ja kirkastetun guar-kumin seoksesta

30 g esimerkin 1 mukaisen kuivan kirkastetun ksantaani-kumin ja esimerkin 3 mukaisen kuivan kirkastetun guar-kumin seosta (1:1) lisättiin 560 g:aan 70 °C:eista kuumaa vettä, joka sisälsi 0,4 g EDTA:a ja 0,1 g ferrosulfaattia. Sitten lisättiin 45 minuutin kuluessa annoksittain 25 g 3-%:ista vetyperoksidiliuosta. 60 minuutissa viskositeetti aleni arvosta yli 10 000 mPas (kara n:o 4; 60 kierr./min) arvoon 85 mPas (kara n:o 2; 60 kierr./min), jossa vaiheessa kumi saostettiin isopropanolilla, kuivatettiin ja hienonnettiin 80 mesh'in seulan läpäiseväksi.

Esimerkki 5Valmistus S-194:stä

Waring-sekoittimessa valmistettiin kuuma (60 °C) 5-%:inen S-194-liuos, joka sisälsi 0,05 % ferrosulfaattia ja 0,15 % EDTA:a, ja liuokseen lisättiin 3,0 % vetyperoksidia S-194:n painosta laskettuna. Liuosta pidettiin 60 °C:ssa 60 minuuttia, jonka aikana viskositeetti aleni arvosta yli 10 000 mPas (Brookfield LVT; kara n:o 4; 60 kierr./min) arvoon 80 mPas (kara n:o 1; 60 kierr./min). Liuos jäädytettiin, tuote saostettiin isopropanolilla, kuivattiin ja hienonnettiin.

Patenttivaatimukset

1. Alhaisviskoosinen heteropolysakkaridi,
t u n n e t t u siitä, että se on ksantaani- tai S-194-
5 kumi, jonka 5 paino-%:isen vesiliuoksen viskositeetti on
15 - 300 mPas; tai guar-kumi, jonka 5 paino-%:isen vesi-
liuoksen viskositeetti on 15 - 100 mPas; jolloin viskosi-
teetti on mitattu Brookfield LVT-viskosimetrillä 25°C:ssa
karalla n:o 2 kierrosluvulla 60 r/min.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen alhaisviskoosinen
heteropolysakkaridi, t u n n e t t u siitä, että ksantaani-
tai S-194-kumin viskositeetti on 200 - 300 mPas.
- 15 3. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen hetero-
polysakkaridin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä,
että ksantaani-kumi-, S-194- tai guar-kumiliuosta kuumen-
netaan 48 - 83 °C:ssa, 0,1 - 1,3 %:n kanssa EDTA:a, 0,05
- 0,3 %:n kanssa ferrosulfaattia ja 0,15 - 3,0 %:n kanssa
vetyperoksidia, jotka %:it on laskettu heteropolysakkari-
din painosta.

Patentkrav

1. Lågviskos heteropolysackarid, k ä n n e -
t e c k n a d därav, att den utgörs av xantan- eller
5 S-194-gummi, vari viskositeten hos 5 vikt-%:ig vattenlös-
ning är 15 - 300 mPas; eller guargummi, vari viskositeten
hos 5 vikt-%:ig vattenlösning är 15 - 100 mPas; varvid
viskositeten är uppmätt medelst en Brookfield LVT-viskosi-
meter vid 25 °C med spindeln nr 2 vid varvtalet 60 r/min.
- 10 2. Lågviskos heteropolysackarid enligt patentkravet
1, k ä n n e t e c k n a d därav, att viskositeten hos
xantan- eller S-194-gummi är 200 - 300 mPas.
3. Förfarande för framställning av en heteropoly-
sackarid enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t
15 därav, att xantangummi, S-194- eller guargummilösning upp-
hettas vid 48 - 83 °C med 0,1 - 1,3 % EDTA, 0,05 - 0,3 %
ferrosulfat och 0,15 - 3,0 % väteperoxid, vilka %-tal är
beräknade på vikten heteropolysackarid.