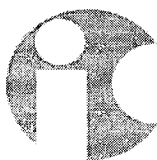


P.I



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA



11-107188

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-107188-00000-0000

Fecha: 2011-08-23 15:37:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

21. EXPEDIENTE N°

54. TÍTULO MODIFICACIÓN DE CARBOHIDRATOS UTILIZANDO
GENERACIÓN CONTINUA DE RADICALES HIDROXILO.

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

71. SOLICITANTE CORN PRODUCTS INTERNATIONAL, INC.

DOMICILIO Illinois, Estados Unidos de América

74. APODERADO DILIA MARIA RODRIGUEZ D'ALEMAN

22. BOGOTÁ, D.C.

9/16/11



No. 11-107188-00000-0000

Fecha: 2011-08-23 15:37:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE

1

SOLICITUD DE:



Patente de Invención



Patente de Modelo de Utilidad

2

SOLICITANTE (71)

Nombre: **CORN PRODUCTS
INTERNATIONAL, INC.**

Dirección: 5 Westbrook Corporate Center
Westchester, Illinois 60154, Estados Unidos de
América.

Nacionalidad o Domicilio: Illinois, Estados
Unidos de América.

Lugar de Constitución: Illinois, Estados
Unidos de América.

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número _____

3

REPRESENTANTE O APODERADO

Nombre: **DILIA MARÍA RODRÍGUEZ
D'ALEMAN**

Dirección: Cra. 11 No. 86-53 piso 6

Teléfono: 6 162051/61 Fax: 6 161889

E-mail: clarkemodet@clarkemodet.com.co

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒

NIT ☐

C.E. ☐

Otro ☐

Cual _____

Número 41.654.882 T.P. 20824
CSJ

4

INVENTORES (ES) (72)

Nombre: **SKURATOWICZ, Roman**

Dirección: 9113 Kopping Lane, Hickory Hills, Illinois 60457, Estados Unidos de
América.

Nacionalidad o Domicilio: Estadounidense

5 Título (54) **MODIFICACIÓN DE CARBOHIDRATOS UTILIZANDO GENERACIÓN
CONTINUA DE RADICALES HIDROXILO.**

6 Clasificación Internacional (51) C07C 37/00 -

7 Prioridad

(33) País de Origen

Estados Unidos de América

(32) Fecha

24 de agosto de 2010

(31) Número de Solicitud

12/862,340

SI ☒ NO ☐

8 Para publicar a partir de la fecha de la presente solicitud a los:

6 meses ☐

12 meses ☐

18 meses ☒

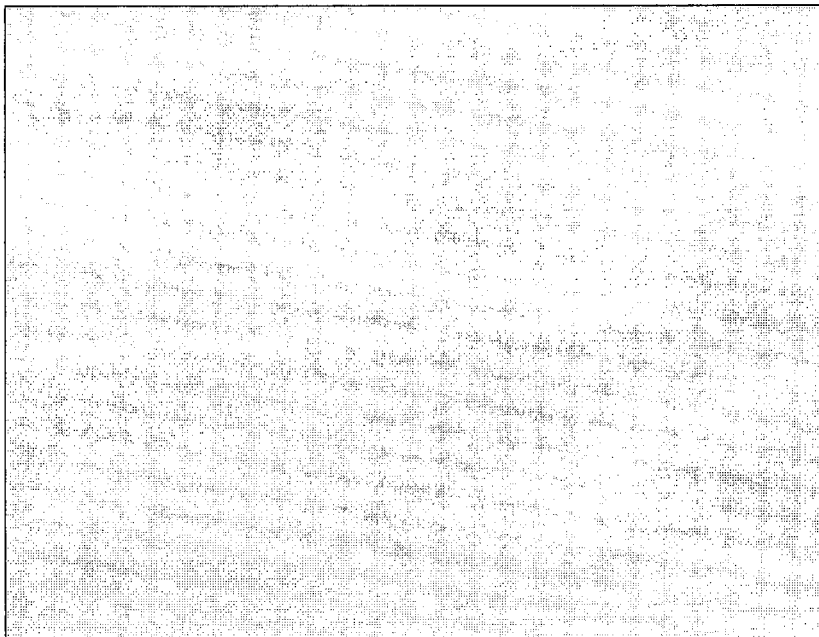
otros ☐

Cual _____

9 Comprobante de pago No. 11-77629 // 11-68404 // Fecha 11 de agosto de 2011

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación
- ☒ Comprobante de pago por la reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredite la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica
- ☐ Poderes, si fuere el caso
- ☒ Certificado de la fecha de presentación de la solicitud prioridad expedida por la autoridad correspondiente y una copia certificada de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☒ Traducción simple de la primera solicitud, si se reivindica prioridad
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☒ Resumen
- ☒ Descripción de la invención.
- ☒ Una o más reivindicaciones
- ☒ Dibujos y/o planos necesarios
- ☐ De ser el caso, copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 X 12 .
- ☐ .

11 FIGURA CARACTERÍSTICA



SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0077629

Bogotá D.C., Agosto 11 de 2011 - 17:05:38

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	325105211	11/08/2011	26.435.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT. RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1 50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	571.000.00	571.000.00
			\$571.000.00

SON: **QUINIENTOS SETENTA Y UN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-107188-00000-0000

Fecha: 2011-08-23 15:37:55
Tra. 2 PATENTES
Act. 411 PRESENTACIONDep. 2020 DIR.NUEVASCR
Eve: 1 REGDEPOSITO
Folios: 95

000002

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Agosto 11 de 2011 - 17:05:52

p: 3062

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0068404

Bogotá D.C., Julio 14 de 2011 - 17:01:05

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	411701570	14/07/2011	92.500.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	82 INVOCACION DE UNA PRIORIDAD EN NUEVAS CREACIONES	162.000.00	162.000.00
				\$162.000.00

SON: **CIENTO SESENTA Y DOS MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-107188- -00000-0000

Fecha: 2011-08-23 15:37:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

000003

P 3062

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Julio 14 de 2011 - 17:01:50

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0077710

Bogotá D.C., Agosto 11 de 2011 - 17:05:38

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

***** Soporte del Pago *****

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	325105211	11/08/2011	26.435.000.00

***** Conceptos Pagados *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	150.000.00	150.000.00
				\$150.000.00

SON: **CIENTO CINCUENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-107188- -00000-0000

Fecha: 2011-08-23 15:37:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mail: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Agosto 11 de 2011 - 17:05:54

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0077689

Bogotá D.C., Agosto 11 de 2011 - 17:05:38

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	325105211	11/08/2011	26.435.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	VR. UNDITARIO	VR. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	100.000.00	100.000.00
				<u>\$100.000.00</u>
				=====

SON: **CIEN MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-107188- -00000-0000

Fecha: 2011-08-23 15:37:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

, Agosto 11 de 2011 - 17:05:53

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0077777

Bogotá D.C., Agosto 11 de 2011 - 17:05:38

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	325105211	11/08/2011	26.435.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNIDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	10.000.00	10.000.00
				\$10.000.00

SON: **DIEZ MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-107188- -00000-0000

Fecha: 2011-08-23 15:37:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Línea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Agosto 11 de 2011 - 17:05:56

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800.176.089-2

- / -



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 11 - 0077779

Bogotá D.C., Agosto 11 de 2011 - 17:05:38

RECIBIDO DE : CLARKE MODET

NI 830.008.643

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR. PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	325105211	11/08/2011	26.435.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr. UNDITARIO	Vr. CONCEPTO
1	50005-01-09 OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD INDUSTRIAL	99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	10.000.00	10.000.00
				\$10.000.00

SON: **DIEZ MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 11-107188- -00000-0000

Fecha: 2011-08-23 15:37:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C. - Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Linea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Agosto 11 de 2011 - 17:05:56

RESUMEN

Se describen aquí métodos para modificar carbohidratos utilizando radicales hidroxilo. Los radicales hidroxilo se pueden formar
5 mediante fotólisis de peróxido en solución acuosa utilizando luz UV. También se describen composiciones y productos que comprenden carbohidratos modificados mediante el proceso.

000004

MODIFICACIÓN DE CARBOHIDRATOS UTILIZANDO GENERACIÓN CONTINUA DE
RADICALES HIDROXILO

CAMPO TÉCNICO

5

[0001] La presente tecnología se relaciona de manera general con el campo de los carbohidratos modificados.

ANTECEDENTES

10

[0002] La siguiente descripción se proporciona para ayudar a la comprensión del lector. Ninguna información suministrada o referencias citadas se admiten como técnica anterior.

15 [0003] La modificación de carbohidratos se puede dividir en dos tipos principales: química y reológica. La modificación química se refiere de manera general a la sustitución de un carbohidrato con grupos químicos, que cambia la condición de carga del carbohidrato o incrementa la estabilidad. La modificación química
20 de los carbohidratos ocurre generalmente a través de la introducción de los grupos funcionales que cambian las propiedades de los carbohidratos. Las propiedades de los carbohidratos modificados dependen del tipo del grupo funcional o los sustituyentes así como también del grado de sustitución. La
25 modificación se puede lograr mediante varios métodos tales como blanqueamiento, oxidación, acetilación, modificación de ácido, eterificación, esterificación, reticulación, etc. Las modificaciones reológicas se utilizan generalmente cuando mayores

000005

contenidos de materia seca son deseables en una solución, lo que significa disminuir la viscosidad mediante hidrólisis u oxidación. Para la hidrólisis, se pueden utilizar enzimas o ácidos. La conversión a ácidos se efectúa al agregar ácido para
5 hidrolizar el almidón y reducir la viscosidad.

[0004] La oxidación es uno de muchos tipos de procesos de modificación de carbohidratos. La oxidación es la transferencia de electrones entre un extremo oxidante y uno reductor, que
10 conduce a la degradación de las longitudes de cadena de polímero y la formación de grupos carbolilo y carboxilo sobre la molécula de carbohidrato. La oxidación implica de manera general tratar el carbohidrato con bromo, cloro o el hipoalito de metal correspondiente en el medio acuoso alcalino, por ejemplo, el
15 tratamiento de carbohidratos con hipoclorito, tal como el hipoclorito de sodio. La oxidación de hipoclorito de los carbohidratos, aunque empleada comúnmente en la industria, es conocido por estar asociada con inconvenientes tales como la generación de compuestos orgánicos o volátiles clorinados (VOC),
20 algunos de los cuales son tóxicos y probables carcinógenos humanos, tienen relativamente una corta vida de estante e inhibición de tratamiento debido a sobredoxidación.

[0005] Con relación al almidón, por ejemplo, la oxidación
25 típicamente implica abrir y separar varios enlaces de la molécula de almidón. El almidón es un polímero de glucosa que consiste de unidades de glucosa ligado por otros enlaces en los puntos 1,4 del anillo de glucosa para ser la estructura lineal, con

000006

ramificaciones adicionales al polímero enlazado en la unidad 1,6 sobre en anillo. La oxidación separará estos enlaces eter, reduciendo el peso molecular de las moléculas de almidón. Además, ellos también pueden separar el anillo de glucosa entre 2,3 unidades, y pueden convertir adicionalmente uno o ambos de estos grupos aldehído resultante a carboxilos. La elección de oxidante, la cantidad de alcali, la temperatura y el tiempo de reacción pueden provocar diferentes tasas de dilución así como también variar la cantidad de carboxilos producidos en el almidón diluido a través del proceso de oxidación. Otros oxidantes selectivos, como el peryodato, solamente atracarán ciertos enlaces sobre el almidón, con los peryodatos que atacan el enlace 2-3. Algunas de las reacciones predominantes que tienen lugar durante la oxidación del almidón son: (a) oxidación de la hidrólisis primaria en la posición C-6 a los grupos carboxilo que forman el ácido urónico; (b) oxidación de los alcoholes secundarios a cetonas (c) oxidación de los glicoles en la posición C-2 y C-3 a los aldehídos; y (d) oxidación del aldehído de grupos extremos a los grupos carbonilo. La oxidación del almidón puede, por lo tanto, resultar en la formación de una mezcla de carbonilo y grupos carboxilo.

[0006] La química de los radicales libres no se a utilizado extensamente en carbohidratos comerciales o en la elaboración de almidones. Los radicales libres son creados cuando se induce un electrón no pareado sobre un material, a través de un iniciador químico o clivaje de un enlace químico. El electrón del radical es muy inestable y reaccionará fácilmente con muchos materiales.

000007

Un ejemplo de un radical libre es un radical hidroxilo, que se forma cuando un material de peróxido tal como peróxido de hidrógeno se separa en los radicales. Esto se puede lograr al tratar el material con energía excitada tal como luz ultravioleta. Las reacciones de los radicales libres típicamente proceden de manera continua en tanto exista una fuente de alimentación para la reacción. Las fuentes de alimentación y los tipos de reacción de radicales libres pueden variar significativamente. En la polimerización de los radicales libres, la fuente de alimentación es el monómero y la reacción crea un polímero de los enlaces de radicales libres. En tanto que esté presente el monómero la reacción procede en la esterilización de los radicales libres, la fuente de alimentación es la luz ultravioleta y la reacción es una ruptura o clivaje de los enlaces químicos. De manera similar, en este caso, la reacción procede en tanto se suministre energía UV. Sin embargo, la reacción del radical libre tendrá típicamente un radical residual o un material de fuente del radical después de la reacción. Esto le permite a la reacción del radical libre continuar con el procedimiento en tanto la química o energía que actúa como fuente de alimentación esté presente. Muchos compuestos químicos que pueden funcionar en una química, tal como oxidantes, también se pueden utilizar en reacciones de radical libre si ellos se tratan con un deficiente nivel de energía reactiva, tal como luz ultravioleta.

000000

[0007] En la presente especificación, todas las partes y porcentajes están sobre una base de peso por peso a menos que se especifique otra cosa.

5

RESUMEN

[0008] De acuerdo con un aspecto, la presente tecnología se relaciona con métodos para la modificación del radical hidroxilo de los carbohidratos. En una modalidad, la presente descripción
10 suministra un método para modificar un carbohidrato que comprende formar una suspensión de carbohidrato con un solvente y hacer reaccionar el carbohidrato con radicales hidroxilo, en donde el radical hidroxilo se genera mediante la fotólisis de una cantidad catalítica de peróxido en una solución acuosa que utiliza luz UV,
15 en un reactor, y la proporción de la luz UV a peróxido está en el rango de aproximadamente 20-500 vatios/g. "Cantidad catalítica de peróxido", significa que el peróxido actúa como un catalizador en esta reacción, y continuará regenerándose en radicales hidroxilo y reaccionará con el carbohidrato en tanto se aplique luz UV en
20 una cantidad suficiente.

[0009] En una modalidad, la proporción de luz UV a peróxido está en el rango de aproximadamente 30-200 vatios/g. En algunas modalidades, la proporción de peróxido de carbohidrato está en el
25 rango de aproximadamente 01 a 2.5 % p/p. En otras modalidades, la proporción de peróxido a carbohidrato está en la rango de aproximadamente 0.5 a 1.3 % pb/pb. En una modalidad, la

000009

suspensión de carbohidrato tiene un porcentaje de sólidos desde aproximadamente 30% hasta aproximadamente 50%.

[0010] En algunas modalidades, el disolvente utilizado para
5 formar la suspensión de carbohidrato es agua. En alguna
modalidad, el peróxido se elige entre el grupo que consiste de
peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de calcio y
combinaciones de los mismos. En algunas modalidades, el
carbohidrato se selecciona del grupo que consiste de almidón, un
10 hidrocoloide y celulosa. En una modalidad ilustrativa, el almidón
es un almidón modificado. En algunas modalidades, se cocina el
almidón.

[0011] En algunas modalidades, el pH de la suspensión se
15 mantiene entre 7 a 11 durante el curso de la reacción. En algunas
modalidades, el pH se mantiene mediante la adición de un álcali a
la suspensión antes de o durante la etapa de reacción. En algunas
modalidades, el álcali es un hidróxido de metal alcalino. En
algunas modalidades, el hidróxido de metal alcalino se selecciona
20 del grupo que consiste de hidróxido de sodio, hidróxido de
potasio y combinaciones de los mismos.

[0012] En una modalidad, el reactor utilizado en los métodos
actuales es un reactor continuo de radical hidroxilo. Tal reactor
25 suministrará suficiente luz UV para penetrar en la solución de la
reacción y se regenerará continuamente el catalizador peróxido en
los radicales hidroxilo para la reacción con carbohidratos.

000710

[0013] En algunas modalidades, el método comprende la etapa adicional de una reacción de derivación. En algunas modalidades, la reacción de derivación se selecciona del grupo que consiste de cationización, esterificación, eterificación, fosfoliración, carboximetilación y reticulación.

[0014] En algunas modalidades, el método comprende la etapa adicional de utilizar un segundo catalizador durante la reacción del radical hidroxilo. En una modalidad ilustrativa, el segundo catalizador es dióxido de titanio.

[0015] De acuerdo con un aspecto, la presente tecnología se relaciona con un carbohidrato modificado hecho utilizando los presentes métodos.

[0016] El anterior resumen es solamente ilustrativo y no pretende ser de ninguna manera limitante. Además de los aspectos ilustrativos, las modalidades y características descritas anteriormente, aspectos adicionales, modalidades y características serán evidentes mediante referencia a los dibujos y la descripción de tallada siguiente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0017] Figura. 1 ilustra una grafica que muestra la comparación de la fluidez y los datos Brookfield para la muestras de almidón modificado sobre un amplio rango de fluidez y viscosidades.

000011

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0018] Dos publicaciones de Harmon et al., *Die Starke*, 1971, 23, 347-349 y 1972, 24, 8-11, describen la oxidación del almidón
5 utilizando grandes cantidades de peróxido de hidrógeno como oxidante en la presencia de luz UV. El proceso requiere cantidad de significativamente altas de peróxido y da como resultado un producto que muestra una declinación en el contenido de carboxilo y un incremento en la dilución con incremento en el pH. El
10 enfoque de este trabajo fue la producción del almidón con arto carbonilo, con énfasis en la dilución del almidón. Los grupos carboxilo y carbonilo afectan muchas propiedades del carbohidrato modificado que afecta la estabilidad, el cambio de color y las propiedades de la película de las pastas de almidón. En
15 diferentes condiciones de oxidación han producido viscosidades similares de almidón con diferentes contenidos de carboxilo o carbonilo resultando de esta manera en carbohidratos oxidados con diferentes propiedades entre sí. Tales reacciones de oxidación que utilizan altas cantidades de oxidante muestran una
20 declinación lineal en la reacción en la media en que el oxidante se consume con el tiempo.

[0019] Los presentes inventores han descubierto que los carbohidratos se pueden modificar al someterlos a modificación de
25 radical hidroxilo. Las modificaciones de radical hidroxilo involucran la transferencia de radicales hidroxilo sobre la superficie del carbohidrato que luego reacciona con el carbohidrato para despolimerizarlo y separarlo, y también

000012

reaccionan con otros componentes en el carbohidrato tales como proteínas, lípidos, etc., y dan como resultado productos de almidón modificado que producen pastas más claras y geles blancos brillantes comparados con los almidones oxidados. La modificación del radical hidroxilo requiere diferentes condiciones de reacción, procede a través de un mecanismo diferente y produce más productos distinguibles que la oxidación. Por ejemplo, las reacciones conducidas por Harmon requirieron ser soluciones diluidas por necesidad, 2% de sólidos, de tal manera que la luz UV puede penetrar la solución. La luz UV se suministra en dosis bajas, y se aplican dosis muy altas de peróxido con relación al almidón. La luz UV se aplica en solamente 6.8% vatios/g de peróxido, pero el peróxido se aplica a almidón a una proporción de más del 83%. Bajo estas condiciones, la reacción se comporta como una reacción de oxidación típica, con una proporción de reacción que disminuye en la medida en que se consume el peróxido, y muy poca disolución aún con una alta proporción de peróxido o almidón que reduce la viscosidad en solo 2.5x. En contraste, la reacción del radical hidroxilo es continua y la reacción procede en tanto las cantidades catalíticas estén presentes y se aplique suficiente luz UV. Los sólidos de producción comercial de 30-50% se pueden lograr con un reactor continuo que permite la transmisión de luz UV en soluciones altamente agitadas. La luz UV se aplica a niveles mucho mayores 20-500 vatios/g de peróxido suficientes para producir continuamente radicales hidroxilo en lugar de catalizar la oxidación de almidones con peróxido. El peróxido se agrega a la reacción a niveles catalíticos, solamente 0.-2.5% de proporción a

000713

almidón. Los niveles superiores de peróxido con reacción al almidón o los niveles inferiores de luz UV comparados con el peróxido darán como resultado la oxidación, en lugar de la reacción del radical hidroxilo continuamente regenerante. Como
5 resultado, la reacción del radical hidroxilo es un orden de magnitud más eficiente, reduciendo la viscosidad hasta en 30x en un periodo de tiempo más cuarto. Los productos iguales son también composicionalmente diferentes, en razón a que la reacciona de oxidación suministra un exceso de 0.5% de carboxilo
10 mientras que la modificación del radical hidroxilo da como resultado 0.05-0.15% de carboxilos para productos específicamente más diluidos.

[0020] En varias modalidades, la presente descripción suministra
15 métodos para modificar los carbohidratos. Aunque varios métodos tales como la oxidación, la modificación acida, la eterificación y la esterificación se han empleado según se dice para lograr la disolución de una variable de carbohidratos, cada uno de estos métodos suministra un producto que tiene diferentes propiedades
20 fisicoquímicas y, por consiguiente, aplicaciones variables. Muy a menudo, estos métodos requieren cantidades excesivas de oxidantes, ácidos, bases inorgánicas y orgánicas, anhídridos ácidos, cloruros ácidos, éteres u otros productos químicos. Además, varios de estos procesos dan pobres rendimientos y dan
25 como resultado reacciones laterales tales como hidrólisis. Algunos de estos procesos están acompañados por un muy alto grado de despolimerización. Se conocen pocos métodos que puedan lograr una viscosidad efectivamente inferior al carbohidrato utilizando

000014

muy pocas cantidades de productos químicos y al mismo tiempo da como resultado un producto que tiene una amplia variedad de aplicación industrial. Los presentes inventores han descubierto que utilizando una combinación de muy bajas cantidades de

5 peróxido para reacción y fuerte luz UV, se pueden generar radicales hidroxilo y utilizar para modificar los carbohidratos para obtener un producto con las propiedades fisicoquímicas deseadas y un amplio rango de aplicaciones. El inventor ha descubierto que con el fin de lograr la modificación continua del

10 radical hidroxilo con luz UV y catalizadores de peróxido, se pueden lograr ciertos umbrales. La cantidad de luz UV a aplicar al peróxido requiere estar por encima de 20 vatios/g de peróxido con el fin de lograr suficiente separación de los radicales de peróxido e hidroxilo antes de que ellos reaccionen como

15 oxidantes. De acuerdo con esto se agrega peróxido a las suspensiones de almidón en cantidades catalíticas, 0.1-2.5% con el fin de permitir esta alta proporción de luz UV y asegurar que el peróxido se pueda convertir en radicales hidroxilo. Esto da como resultado una reacción continua que procederá en tanto se

20 aplique luz UV. La única pérdida de eficiencia de esta reacción puede provenir de una reacción de oxidación competitiva, donde el peróxido que no se ha convertido en radicales hidroxilo reaccionará con almidón u otros materiales, reduciendo así el catalizador peróxido disponible.

25

[0021] En la descripción detallada, las modalidades ilustrativas descritas en la descripción detallada, figuras, y reivindicaciones no pretenden ser limitantes. Se pueden utilizar

000015

otras modalidades, y se pueden hacer otros cambios sin apartarse del espíritu o alcance de la materia objeto presentada aquí. En la descripción que sigue, se utiliza extensamente un número de términos. Los términos descritos adelante son más completamente entendidos mediante referencia a la especificación como un todo. Las unidades, prefijos, y símbolos se pueden expresar en su forma SI aceptada.

10 [0022] Los términos "uno" y "unos" como se utilizan aquí significan "uno o más" a menos que el singular se especifique expresamente. Así, por ejemplo, la referencia "un carbohidrato" incluye una mezcla de dos o más carbohidratos, así como también un único carbohidrato.

15 [0023] Como se utiliza aquí "aproximadamente" se entenderá por las personas medianamente versadas en la materia y variará en alguna proporción dependiendo del contexto en el cual se utilice. Si existen usos del término que no sean claros para las personas medianamente versadas en la técnica, dado el contexto en el que
20 esta se utiliza, "aproximadamente" significará hasta, más o menos 10% del término particular.

[0024] Como se utiliza aquí el término "carbohidratos" se entenderá por un experto en la técnica que incluye polihidroxialdehídos o cetonas y compuestos derivados de los mismos. Los
25 carbohidratos pueden incluir compuestos de al menos una unidad de monosacáridos básica. Ellos se pueden clasificar como carbohidratos simples y carbohidratos complejos. Los

carbohidratos simples son monosacáridos y disacáridos. Los carbohidratos complejos son polisacáridos, o moléculas grandes compuestas de cadenas rectas o ramificadas de monosacáridos.

5 [0025] Como se utiliza aquí el término "radical hidroxilo" pretende representar un radical OH que no contiene un electrón extra para hacer una carga negativa. En una modalidad de la presente tecnología, los radicales hidroxilos se generan mediante la fotólisis de un compuesto de peróxido tal como, por ejemplo, 10 peróxido de hidrógeno, en presencia de agua. En otras modalidades, los radicales hidroxilo también se pueden generar mediante una reacción denominada como reacción de Fenton, en donde el peróxido de hidrógeno funciona con cantidades de tasas de catalizadores de metal de transición reducidos. En aún otras 15 modalidades, los radicales hidroxilo también se pueden generar mediante la descomposición electroquímica del agua, peróxido u otros químicos que contienen hidroxilo.

[0026] En un aspecto, se suministra un método para modificar un 20 carbohidrato. En una modalidad, el método comprende formar una suspensión de carbohidrato con un solvente y hacer reaccionar el carbohidrato con radicales hidroxilo, en donde el radical hidroxilo se genera mediante la fotólisis de peróxido en solución acuosa utilizando luz UV, en un reactor, y la proporción de luz 25 UV peróxido está en el rango de aproximadamente 20-500 vatios/g.

[0027] Como una etapa inicial, el carbohidrato se puede combinar con un solvente adecuado para programar una suspensión de

carbohidrato. Cualquier solvente o solventes adecuados, por ejemplo, agua, solventes orgánicos o una combinación de los mismos, se puede emplear para formar la suspensión de carbohidrato. Solventes orgánicos de ejemplo no incluyen
5 alcoholes inferiores, tales como, metanol etanol, propanol y butanol. En una modalidad ilustrativa, el solvente es agua.

[0028] Los presentes métodos son procesos limpios y verdes porque ellos emplean muy bajas cantidades de compuestos de
10 peróxido. De hecho, los compuestos de peróxido se emplean en cantidades catalíticas utilizadas exclusivamente para la generación inicial de radicales hidroxilo cuando se exponen a la luz UV. Así, en algunas modalidades, la proporción de luz UV a peróxido está en el rango de aproximadamente 20-500 vatios/g. En
15 algunas modalidades la proporción de luz UV a peróxido está en el rango de aproximadamente 30-200 vatios. En algunas modalidades, la proporción de luz UV a peróxido está en el rango de aproximadamente 30-80 vatios/g. Los métodos convencionales utilizan grandes cantidades de oxidantes que se consumen en lo
20 que procede la reacción. Por el contrario, en los presentes métodos, el compuesto peróxido se fotoliza continuamente y se regenera en lugar de ser consumido.

[0029] Cualquier compuesto de peróxido adecuado que genere
25 radicales hidroxilo cuando se expone a la luz UV se puede emplear en los presentes métodos. Los materiales de ejemplo pueden ser peróxidos inorgánicos, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxidos orgánicos, por ejemplo,

hidroperóxidos de alquilo y arilo o de alquilperóxidos. Los oxidantes no peróxidos tales como el hipoclorito de sodio no forman radicales hidroxilo porque a ellos les falta el doble enlace de oxígeno necesario, y procedería mediante un mecanismo diferente. Tales oxidantes tratados bajo estas condiciones consumirían la reacción, de tal manera que ellos no hacen parte del mecanismo continuo de radical hidroxilo. En una modalidad, el peróxido se selecciona del grupo que consiste de peróxido de hidrógeno, de peróxido de sodio, peróxido de calcio y combinaciones de los mismos. En una modalidad ilustrativa, el peróxido es peróxido de hidrógeno.

[0030] Los radicales hidroxilo se pueden generar mediante fotólisis de peróxido en soluciones acuosas. En algunas modalidades, se puede utilizar una fuente de radiación UV, tal como luz UV, para fotolizar el peróxido. El uso de radicales hidroxilo reduce el tiempo de reacción y los compuestos químicos necesarios para modificar el carbohidrato y proporciona una reacción más eficiente. En razón a que la luz UV aplicada en niveles suficientes al peróxido regenerará continuamente los radicales hidroxilos, la reacción procederá en tanto estén disponibles las cantidades catalíticas de peróxido y se aplique suficiente luz UV.

[0031] Se puede modificar un amplio rango de carbohidratos utilizando los presentes métodos. Los carbohidratos adecuados incluyen azúcares, almidones, celulosa, hidrocoloides y muchos otros compuestos o derivados de los mismos. Otros carbohidratos

adecuados pueden incluir textrinas y maltodextrinas, jarabe de maíz y otros azúcares. Aunque estos carbohidratos pueden tener propiedades radicalmente diferentes, todos ellos comparten la misma composición general, específicamente ellos son polímeros hechos de anillos de carbohidratos unidos, conectados por enlaces éter que son fácilmente hidrolizados por ácidos u oxidantes y los anillos mismos se pueden separar mediante reacciones similares. Como resultado, estos anillos y cadenas de polímero son todos reactivos en forma similar con los radicales hidroxilos.

10

[0032] La celulosa es un polímero de cadena recta hecho de unidades repetidas del monómero glucosa. Los monómeros se conectan a través de los enlaces 1,4 glucosídicos. La hemicelulosa es un ejemplo de un hidrocoloide útil en la tecnología. Las hemicelulosas se describen en la patente No. 5, 358, 559, que se incorpora aquí en su totalidad como referencia. Otros hidrocoloides que se pueden utilizar incluyen, arábica, goma de Xantano, goma Karaya, tragacanto, alginatos de sodio, carragenina, goma Guar, goma de algarrobo, tara, pectinas, gellan, derivados de celulosa tales como carboximetilo, metilo o metil celulosa, celulosa microcristalina, u otros hidrocoloides tipo polisacárido. También se pueden utilizar combinaciones de hidrocoloides. Los azúcares son compuestos carbohidratos que comprenden una o más unidades de sacáridos, usualmente un derivado de aldehído o cetona de un alcohol polihídrico. Los azúcares de ejemplo incluyen glucosa, fructosa, galactosa, arabinosa, manosa, acetilgalactosamina, ecetílicos, etc.

000020

[0033] El almidón es un producto químico producido de la raíces, tallos, o frutos de numerosas plantas. Es un polímero de carbohidrato de alto peso molecular que está comprendido de polímeros de polisacárido lineal y ramificado y puede tener un
5 contenido de aproximadamente 8% a aproximadamente 20%, más comúnmente de aproximadamente 11% a aproximadamente 13%. Los almidones tales como aquellos derivados del maíz, trigo, cebada, tapioca, papa y similares son adecuados, así como también las variedades de sorgo que se pueden utilizar en los presentes
10 métodos. También se pueden utilizar mezclas de almidón de varias fuentes. En algunas modalidades, los almidones incluyen almidones perla, almidones en polvo, almidones granulares o no cocinados y almidones cocinados o pregelificados. Los almidones derivados de otras formas genéticas de maíz, tales como maíz con alta amilosa
15 y maíz ceroso, también serían adecuados para el uso de los presentes métodos. En algunas modalidades, el almidón puede ser un almidón natural no modificado o un almidón modificado por medios diferentes de los presentes métodos. Así como en una modalidad, el almidón utilizado en los métodos puede ser un
20 "almidón modificado" o un "almidón previamente modificado". La presente terminología también incluye el uso de carboximetilo, carbohidratos catiónicos u otros modificados.

[0034] El almidón modificado que se utiliza de acuerdo con la
25 presente tecnología se puede modificar mecánicamente, químicamente o con calor. Comparado con los almidones no modificados, los almidones modificados frecuentemente poseen propiedades físicas superiores tales como una solubilidad

incrementada, mejor formación de película, blancura incrementada, resistencia génica mejorada, estabilidad de la viscosidad, adhesividad incrementada, resistencia mejorada al corte y resistencia incrementada a la degradación por congelamiento
5 descongelamiento. Los almidones modificados o los carbohidratos modificados que se pueden utilizar, incluyen, por ejemplo, carboximetilo, acetato, hidroxietilo, hidroxipropilo, fosfato, almidón reticulado, octenilsuccinato, almidón catiónico o almidón cocinado.

10

[0035] Un ejemplo de un almidón químicamente modificado que se puede utilizar en la presente tecnología y está comercialmente disponible es el almidón modificado FormalTM MS 6407. Este almidón modificado es un almidón de acetato reticulado y está disponible
15 de Corn Products International, Inc., Westchester, Illinois, USA("Corn Products").

[0036] En una modalidad, el carbohidrato utilizado en los presentes métodos es almidón cocinado, tal como pasta de almidón
20 cocinada, se pueden modificar con radicales hidroxilo en el proceso y se puede diluir bajo condiciones alcalinas, neutras o acidas.

[0037] Sorprendentemente se pueden utilizar los métodos actuales
25 al modificar grandes cantidades de carbohidratos que utilizan cantidades catalíticas de peróxidos. Así, en una modalidad, la proporción de peróxido a carbohidrato está en el rango de aproximadamente 0.1 a 2.5% p/p. En algunas modalidades, la

900022

proporción de peróxido a carbohidrato está en el rango de aproximadamente 0.2 a 1.5% p/p. En algunas modalidades, la proporción de peróxido a carbohidrato está en el rango de aproximadamente 0.5 a 1.3% p/p. Todas las proporciones se
5 calculan sobre la base de pesos secos.

[0038] Otra ventaja de los presentes métodos es que ellos se pueden emplear para modificar las suspensiones de carbohidratos que tienen un porcentaje excesivamente alto de sólidos de lo que
10 es posible utilizando los métodos convencionales. En una modalidad, la suspensión de carbohidrato tiene un porcentaje de sólidos mayores de aproximadamente 10%, mayores de aproximadamente 20%, mayores de aproximadamente 30% a aproximadamente 50%. En algunas modalidades, la suspensión de
15 carbohidrato tiene un porcentaje de sólidos de entre aproximadamente 30% a aproximadamente 50%.

[0039] La reacción de modificación del carbohidrato se puede llevar a cabo a un rango amplio de pH y ocurre bajo condiciones
20 neutras, acidas, o alcalinas. En una modalidad, el pH se puede controlar con el fin de mantenerlo a un valor constante o a un rango constante durante la duración completa del proceso. En algunas modalidades, se puede agregar un ácido o un álcali, o combinaciones de los mismos a la suspensión para controlar o
25 mantener el pH mientras que la suspensión que está siendo formada y/o después de que la suspensión se establece y/o durante la reacción en algunas modalidades, el pH de la suspensión puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 12. En algunas

000023

modalidades, el pH de la suspensión es aproximadamente 5 a aproximadamente 12. En algunas modalidades, el pH de la suspensión es aproximadamente 4 a aproximadamente 6. En algunas modalidades, el pH de la suspensión es aproximadamente 7 a aproximadamente 12. En algunas modalidades, el pH de la suspensión es aproximadamente 9 a aproximadamente 12. En algunas modalidades, el pH se mantiene mediante la adición de un álcali a la suspensión antes de o durante la etapa de reacción.

10 [0040] Las sustancias alcalinas adecuadas utilizadas para controlar el pH durante la reacción son conocidas en la técnica y se pueden emplear en los presentes métodos. En algunas modalidades, el álcali es un hidróxido de metal alcalino. En algunas modalidades, el hidróxido de metal alcalino se selecciona
15 del grupo que consiste de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y combinaciones de los mismos.

[0041] En algunas modalidades, los presentes métodos se pueden
20 combinar con una reacción de derivación. Cualquier reacción de derivación adecuada conocida en la técnica tal como cationización, esterificación, eterificación, fosforilación, carboximetilación, reticulación y similares, se pueden utilizar en combinación con los métodos presentes para suministrar
25 derivados de carbohidratos modificados. Las reacciones de derivación se pueden efectuar antes o después de que el carbohidrato se modifique utilizando los presentes métodos.

000024

[0042] En algunas modalidades, la reacción del radical hidroxilo con el carbohidrato se puede acelerar mediante el uso de un catalizador adicional. Cualquier foto catalizador adecuado tal como dióxido de titanio, óxido de zinc, sulfuro de cadmio, dióxido de estaño, hidróxido de circonio se puede utilizar para 5 acelerar la reacción de modificación del carbohidrato. En una modalidad ilustrativa, el catalizador adicional es dióxido de titanio. La reacción puede, sin embargo, proceder sin un catalizador adicional. En algunas modalidades, los inhibidores de gel tal como el sulfato de sodio del cloruro de sodio se pueden 10 agregar a la suspensión antes de, durante o después de la reacción del radical hidroxilo.

[0043] El proceso de modificación del carbohidrato se puede 15 conducir en cualquier reactor adecuado conocido en la técnica y puede permitir la reacción de fotólisis y la modificación que se va a conducir. En una modalidad, el reactor utilizado en los presentes métodos es un reactor de radical hidroxilo continuo. Este reactor es continuo porque genera y regenera continuamente 20 los radicales hidroxilo, partiendo desde una pequeña cantidad de radicales hidroxilo. Uno de tales ejemplos de un reactor continuo es un foto-reactor diseñado como una serie de tubos o tuberías, que contienen luz UV en toda la longitud del reactor y que tienen un espesor adecuado para la suspensión de carbohidratos que se va 25 a hacer circular a través de este, aunque se exponen adecuadamente a una cantidad suficiente de luz UV para crear radicales hidroxilo continuamente. El grosor de los tubos se puede ajustar para asegurarse de que la luz UV pueda infiltrar la

suspensiones con altas concentraciones de sólidos. La turbulencia causada por la suspensión circulante y el grosor adecuado de los tubos asegura que la luz UV pueda penetrar suficientemente la suspensión opaca y reaccione con el compuesto de peróxido o el reactivo y produzca continuamente el radical hidroxilo. Uno de tales ejemplos del reactor de radical hidroxilo continuo utilizado en la presente tecnología es conocido como Mobil Cat system from PURIFICS@ES, London, Ontario, Canada.

10 [0044] Otra característica única del presente método es que el grado de modificación se puede controlar con mayor felicidad que comparado con los métodos convencionales. Por ejemplo, cuando la fuente de luz, tal como luz ultravioleta, es apagada, la reacción se detiene pero se puede reaccionar cuando la fuente de luz se
15 enciende de nuevo. Con un proceso de modificación convencional de hipoclorito o ácido, es difícil y consume tiempo reiniciar la reacción una vez esta se detiene.

[0045] Sin estar vinculados a una teoría, se puede tener la
20 hipótesis de que la luz UV fotoliza el compuesto de peróxido para formar radicales libres hidroxilo. Estos reaccionarán entonces con los carbohidratos en la reacción de degradación hacia, principalmente, separar las cadenas de almidón en una forma aleatoria. Como los radicales libres tienen el almidón, ellos se
25 convertirán de nuevo en un compuesto similar a peróxido en un compuesto adecuado similar a peróxido, haciéndolos así a ellos mismos disponibles para ser separados en luz UV nuevamente. Esta reacción continuará para proceder en tanto esté disponible el

000026

compuesto de peróxido y se aplique suficiente luz UV. Si no hay disponible suficiente luz UV para separar todo el compuesto peróxido, entonces este efectuará una reacción de oxidación de competencia. Si la oxidación es una reacción predominante, entonces el peróxido queda disponible para ser convertido en radicales libres hidroxilo. La alta proporción de luz UV a peróxido utilizada en los presentes métodos minimiza la reacción de oxidación de competencia de tal manera que la reacción que tiene lugar a la reacción primaria es la modificación del radical hidroxilo de los carbohidratos. La luz UV es así el reactivo primario en los presentes métodos, mientras que el peróxido actúa como el catalizador.

[0046] Las ventajas adicionales asociadas con los presentes métodos serán fácilmente evidentes para un experto en la técnica. Por ejemplo, los presentes métodos requieren menor uso de compuestos químicos que los métodos convencionales para modificar el carbohidrato. Los métodos no involucran oxidantes a base de cloro, tal vez como oxidación con hipoclorito que produce haluros de alquilo. También, los métodos no involucran ácidos que puedan introducir potencialmente compuestos cloruro corrosivos. Así, los métodos no producen haluros de alquilo que es un beneficio de procesamiento para el tratamiento de agua de desperdicio y el producto resultante no contendrá haluros de alquilo o halógenos (por ejemplo, compuestos de cloro), que expandirán la utilidad del carbohidrato modificado proveniente de los procesos de la invención.

000027

[0047] En un aspecto, la presente tecnología suministra el producto de carbohidrato modificado hecho utilizando los presentes métodos. Como será fácilmente evidente para un experto en la técnica, de los datos experimentales descritos aquí, el producto es diferente de los otros productos de carbohidratos modificados, tales como, almidón oxidado porque éste tiene un contenido de carboxilo inferior con relación a la viscosidad del producto final. Los almidones típicos oxidados producirán niveles muchos mayores de carboxilo cuando se reducen a una viscosidad objetivo. Para los propósitos de comparación, la Figura 1 muestra la viscosidad en cambios en centipoises (cps) vs la fluidez del almidón comercial. La fluidez se utilizada comercialmente para la determinación de almidones diluidos. Por ejemplo, un almidón utilizado como un almidón de prensa de tamaño en la elaboración de papel se caracterizaría como un almidón de fluidez 70 (ejemplo, almidón oxidado grado 055720 de Corn Products). Tal producto típicamente tendrá 0.4% de carboxilo y en ese nivel de adelgazamiento y tendrá una viscosidad de aproximadamente 40 cps a 35°C, 5% de sólidos y pH 7 cuando se vuelve pasta. En contraste, el almidón de hidroxilo modificado a una viscosidad o fluidez similar tendrá menos de 0.15% de contenido de carboxilo. Así, en algunas modalidades, los carbohidratos modificados obtenidos mediante la presente tecnología tienen un contenido de carboxilo de aproximadamente 0.01% p/p aproximadamente 0.5% p/p. En algunas modalidades, los carbohidratos modificados tendrán un contenido de carboxilo de aproximadamente 0.02% a aproximadamente 0.4% p/p. En una modalidad ilustrativa, los carbohidratos

000628

modificados tendrán un contenido de carboxilo de aproximadamente 0.05% a aproximadamente 0.15% p/p.

[0048] En algunas modalidades, los carbohidratos modificados
5 obtenidos utilizando la presente tecnología tienen viscosidad en el rango de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 200 cps. La viscosidad se determina al volver pasta el almidón con 5% de sólido en un pH de 7 al cocinarlo a 95°C durante 15 minutos, luego enfriarlo a 35°C y medir la viscosidad con un instrumento
10 adecuado. Para comparación, el almidón no modificado tendría una viscosidad de aproximadamente 500 cps. La viscosidad del producto final dependerá de la cantidad de luz UV y el peróxido aplicado al almidón, el pH de la reacción, la temperatura, y el tiempo. En algunas modalidades, los carbohidratos modificados obtenidos
15 utilizando la presente tecnología tendrán viscosidades en el rango de aproximadamente 5 a aproximadamente 170 cps. En una modalidad ilustrativa, los carbohidratos modificados obtenidos utilizando la presente tecnología tienen viscosidades en el rango de aproximadamente 15 a aproximadamente 140 cps. Como una
20 alternativa a la viscosidad, se puede presentar la fluidez de un producto, en la cual el almidón se vuelve pasta en álcali y se determina la cantidad recolectada de un embudo estandarizado en una cantidad fija de tiempo. La fluidez y viscosidades se ilustran en la Figura. 1 y se pueden utilizar para predecirse
25 entre sí.

[0049] El carbohidrato modificado se puede utilizar en aplicaciones tales como alimentos, productos farmacéuticos y

000029

aplicaciones cosméticas, en donde los haluros de alquilo y halógenos son indeseados. Los carbohidratos modificados obtenidos utilizando los presentes métodos tienen aplicaciones de uso final más amplias que los carbohidratos modificados mediante medios convencionales. También, los carbohidratos se pueden diluir más eficientemente y a niveles mayores mediante los presentes métodos que se pueden lograr con métodos de modificación típicos conocidos en la técnica y los almidones se pueden diluir *in-situ*.

10 [0050] La suspensión resultante proveniente del proceso se puede secar para formar un polvo modificado blanco apagado que comprende almidón modificado, u otro carbohidrato, como celulosa e hidrocoloide. El polvo se puede rehidratar y cocinar para formar una pasta clara, particularmente cuando el carbohidrato es
15 almidón de maíz. La pasta se convertirá en blanco brillante en la medida en que la pasta se enfría y se solidifica de nuevo. Las propiedades de los carbohidratos modificados hechas mediante el proceso de la invención son diferentes de aquellas experimentadas con los carbohidratos modificados por otros medios. Por ejemplo,
20 el almidón modificado con hipoclorito es un polvo blanco cuyas pastas se opacan y se vuelven marrón con el tiempo, mientras que los almidones diluidos con ácido hacen pastas de color blanco apagado. El color de la pasta mejorada es un valor significativo en muchas aplicaciones industriales y de alimentos.

25

[0051] El producto de carbohidrato modificado se puede combinar con aditivo para suministrar funcionalidad o estabilidad en almacenamiento. Los aditivos incluyen estabilizadores de

000030

estabilidad, químicos funcionales y/o reticuladores. Los estabilizadores de viscosidad útiles en la invención incluyen tensoactivos, complejos de ácido graso, jabones y agentes similares a estearato de monoglicerol. Se pueden utilizar en la invención reticulantes tales como bórax, y también insolubilizadores como aquellos disponibles de Omnova Solutions, Inc., Fairlawn, Ohio, USA, bajo el nombre comercial SEQUAREZ®. Otros aditivos útiles incluyen bisulfitos, urea, carbonatos y similares.

10

[0052] El carbohidrato modificado tiene un número de usos y se puede incorporar en un número de productos. Por ejemplo, las pastas hechas de carbohidrato modificado suministran carbohidratos de viscosidad reducida para adhesivos corrugantes, encolado de papel y recubrimiento de papel. El carbohidrato modificado, en forma de polvo o en una pasta, se puede utilizar como un espesante en alimentos, así como también en otras aplicaciones de alimentos, tales como para texturización, geles, reemplazo de grasas, empolvado y similares. El carbohidrato modificado se puede utilizar en farmacéuticos y cosméticos para geles, pastas y lociones. El blanqueamiento de las pastas hechas de carbohidrato modificado, y la falta de haluro y alquilo y halógenos que resultan de la foto-reacción o proceso de conversión electro-químico, suministran el producto de carbohidrato modificado por un mayor rango de aplicaciones que con carbohidratos, tales como, almidón modificado a través de medios convencionales. Más aún, luego del retroceso, el almidón modificado resulta en una pasta blanca que hace el producto de

15

20

25

000031

almidón modificado particularmente útil en aplicaciones donde se prefiere el retroceso, tales como en tableros de yeso y en aplicaciones de panadería y confitería.

5 [0053] Se presentan las siguientes modalidades para ilustrar y explicar adicionalmente la presente invención y no se deben tomar como limitantes de ninguna manera.

10 [0054] 1. Un método para modificar un carbohidrato que comprende formar una suspensión de carbohidrato con un solvente y hacer reaccionar el carbohidrato con radicales hidroxilo, en donde el radical hidroxilo se genera mediante fotólisis de peróxido en solución acuosa utilizando luz UV y la proporción de la luz UV a peróxido está en el rango de aproximadamente 20-500
15 vatios/g.

[0055] 2. El método de la modalidad 1, en donde la proporción de luz UV a peróxido está en el rango de aproximadamente 30-200
20 vatios/g.

[0056] 3. El método de la modalidad 1, en donde el disolvente es agua.

25 [0057] 4. El método de la modalidad 1, en donde el peróxido se selecciona de un grupo que consiste de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de calcio y combinaciones de los mismos.

000732

[0058] 5. El método de la modalidad 1, en donde el carbohidrato se selecciona del grupo que consiste de almidón, un hidrocoloide y celulosa.

5 [0059] 6. El método de la modalidad 5, en donde el almidón es un almidón modificado.

[0060] 7. El método de la modalidad 6, en donde el almidón es cocinado.

10

[0061] 8. El método de la modalidad 1, en donde la proporción de peróxido a carbohidrato está en el rango de aproximadamente 0.1 a 2.5% p/p.

15 [0062] 9. El método de la modalidad 8, en donde la proporción de peróxido a carbohidrato está en el rango de aproximadamente 0.5 a 1.3% p/p.

[0063] 10. El método de la modalidad 1, en donde la
20 modificación tiene lugar en un reactor continuo de radical hidroxilo.

[0064] 11. El método de la modalidad 1, en donde la suspensión de carbohidrato tiene un porcentaje de sólidos desde
25 aproximadamente 30% a aproximadamente 50%.

[0065] 12. El método de la modalidad 1, en donde el pH de la suspensión se mantiene entre 7 a 11.

000033

[0066] 13. El método de la modalidad 12, en donde el pH se mantiene mediante la adición de un álcali a la suspensión antes de o durante la etapa de reacción.

5

[0067] 14. El método de la modalidad 13, en donde el álcali es un hidróxido de metal alcalino.

[0068] 15. El método de la modalidad 14, en donde el hidróxido de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y combinaciones de los mismos.

[0069] 16. El método de la modalidad 1, que comprende la etapa adicional de una reacción de derivación.

[0070] 17. El método de la modalidad 16, en donde la reacción de derivación se selecciona del grupo que consiste de cationización, esterificación, eterificación, fosforilación, carboximetilación y reticulación.

[0071] 18. El método de la modalidad 1, que comprende la etapa adicional de utilizar un catalizador durante la reacción del radical hidroxilo.

25

[0072] 19. El método de la modalidad 18, en donde el catalizador es dióxido de titanio.

000034

[0073] 20. Un carbohidrato modificado hecho mediante el proceso de la modalidad 1.

EJEMPLOS

5

Ejemplo 1

[0074] Se pasan 20 galones de suspensión de almidón que comprende carbohidrato y agua, aproximadamente 30% de sólidos, a través de un reactor continuo de radical hidroxilo (Mobil Cat system de PURIFICS®ES, London, Notario, Canadá) con una proporción de 1.86% de peróxido de almidón, y suficiente hidróxido de sodio para mantener un pH de 11. Cada bastidor de luz UV suministro 75 vatios por 400 mls de solución, aplicando 30.1 vatios de UV por gramo de peróxido de solución.

15

[0075] El producto de almidón modificado hecho en el reactor continuo del radical hidroxilo produjo pastas más claras cuando se cocinaron y geles blancos brillantes comprados con almidón oxidado con hipoclorito que tiene características de fluidez similares. Las pastas hechas del almidón modificado tenían una viscosidad Brookfield a 20% de sólidos y aproximadamente 65.5°C (150°F) de aproximadamente 20 a 25 centipoises. También, las pastas mostraron una estabilidad a la viscosidad aceptable cuando se almacenaron durante 30 minutos a 50°C(122°F).

25

000035

Ejemplo 2

5 [0076] El almidón, modificado mediante la reacción con
radicales hidroxilo, fue cocinado con chorro a pH neutro, 133.3°C
(290°F) y aproximadamente 340 kilopascales (50 psi) de
retrogresión. La pasta tiene características de película
aceptables cuando elabora como una película o sobre papel, tal
10 como el encolado de superficie o aplicaciones de recubrimiento.

Ejemplo 3

[0077] Se aplica almidón tratado con radical hidroxilo
15 ligeramente diluido para corrugar el adhesivo como un almidón
portador para incrementar los sólidos cocinados adhesivos y
suministrar retroceso del portador para crear un adhesivo
pegajoso, filamentoso. El almidón modificado se cocina con un
mezclador de alto corte a aproximadamente 37.8°C (100°F) con
20 suficiente álcali para cocinar completamente el almidón. Se
agrega agua adicional, almidón no modificado, y bórax para
completar el adhesivo corrugante. El almidón tratado con radical
hidroxilo fue típicamente 10-20% del almidón total en el
adhesivo. El álcali se agrega para disminuir suficientemente la
25 temperatura de gel del adhesivo por debajo de aproximadamente
65.5°C (150°F), y el bórax se agrega típicamente a 50-100% del
cáustico seco (en la forma de hidróxido de sodio) en el adhesivo.
La temperatura del gel se refiere a la porción no cocinada o

000036

secundaria del adhesivo que se suspende en el almidón no modificado que actúa como un portador. Los ingredientes exactos y las proporciones de los ingredientes en los corrosivos corrugantes varían mediante las propiedades de la planta y el
5 manejo deseado.

Ejemplo 4

[0078] El almidón tratado con radical hidroxilo fue cocinado
10 con chorro a aproximadamente 137,8°C (280°F) y aproximadamente
207 kilopascales (30 psi) de retrogresión. El almidón cocinado se
mezcla con un tensoactivo (VS 100 de Magrabar Chemical
Corporación, Morton Grove, Illinois, USA) en una cantidad de
aproximadamente 0.5% en peso del componente en la pasta. La pasta
15 resultante se enfría hasta un gel blanco opaco y tiene una
viscosidad estable sobre varios días de almacenamiento. Esta
pasta se puede incorporar con conservantes y como un ingrediente
activo para formulaciones de loción.

Ejemplo 5

20 [0079] Un almidón con 41% de sólidos y suspensión de agua se
hace circular a través de un reactor FotoCat (PURICICS® ES,
London, Ontario, Canadá) ajustado con bulbos de 75 vatios de UV
en tubos de reacción separados a una tasa de 15 gpms. Se agregan
25 1.26% de peróxido db/almidón a la suspensión con suficiente NaOH
al 4% para mantener un pH de 11 durante la reacción. Cada tubo de
reacción expuso 400 mls de suspensión en una proporción de 30.6
vatios/g de peróxido de solución. La temperatura se mantuvo a

000037

30°C con una chaqueta enfriada con agua. La reacción se deja proceder durante 125 min pero se tomaron muestras a 20, 40, 60, 95, y 125 min. El nivel de oxidantes en la suspensión en 0 min y 125 min se probaron con una varilla medidora de peróxido y se encontró que mostraba un cambio insignificante en los oxidantes durante el curso de la reacción. Las muestras de producto se desaguaron y secaron en un horno de aire a 40°C. La fluidez se midió para cada muestra y se presume en la Tabla 1. La viscosidad Brookfield equivalente se estima para cada valor de fluidez con base en los datos experimentales, que con relación a la fluidez con la viscosidad Brookfield en 5% sólidos y 365°C para almidones empastados a 95°C durante 15 minutos (presentados en la Figura 1). La fluidez se midió mediante el método CPC-SMA conocido en la técnica y descrito en el ejemplo 11. Los datos Brookfield representan almidones modificados empastados a 5% de sólidos en el viscómetro Brookfield RVT con un adaptador de muestra SSB, 8 mL de almidón a 5% de sólidos y pH 7, empastando a 95°C en el SSB, seguido por el enfriamiento a una temperatura de medición de 35°C. Los datos de fluidez y Brookfield mostraron que la viscosidad del almidón modificado disminuye significativamente con el tiempo. Después de 125 min de reacción, el contenido de carboxilo del producto fue de 0.15%. Para referencia, el almidón de maíz no tratado tiene una fluidez de 0 y una viscosidad de 500 cps bajo las condiciones Brookfield.

TABLA 1

Tiempo de reacción	Fluidez	Brookfield CPS equivalente 5% 35°C
20 min	20	240
40 min	54.4	80
60 min	64.3	50
95 min	76.4	20
125 min	80.5	15

Ejemplo 6

5

[0080] pH bajo, peróxido bajo y dosificación de UV alta: una suspensión de almidón con 38% de sólidos se hace circular a través de un rector FotoCat a una tasa de 15 gpms con 0.52% de peróxido db/almidón a la suspensión con suficiente NaOH al 4% para mantener un pH durante el curso de la reacción. La temperatura se mantuvo a 30°C utilizando una chaqueta enfriada con agua. La reacción se le permite proceder durante 30 minutos. El producto de almidón resultante se desagua y se seca a 40°C. La fluidez de la muestra seca fue de 12, con un equivalente de la viscosidad Brookfield de 210 cps para una solución empastada al 5% a 35°C. La proporción de un vatio/peróxido debe en los tubos de reacción fue de 80.1.

20

Ejemplo 7

[0081] pH alto, peróxido bajo y dosificación alta UV-una suspensión de almidón con 38% de solido se hace circular a través

000739

de un reactor FotoCat a una tasa de 15 gmps. 0.77% de peróxido es db/almidón se agregan a la suspensión con suficiente NaOH al 4% para mantener un pH de 11.8 durante el curso de la reacción. La temperatura se mantuvo a 30°C con una chaqueta enfriada con agua.

- 5 A la reacción se deja proceder durante 125 min. El producto de almidón modificado se desagua y se seca a 40°C. La fluidez de la muestra seca fue de 64, con un equivalente de viscosidad Brookfield de 45 cps durante una solución empastada al 5% a 35°C. El contenido de carboxilo del producto modificado fue de 0.11%.
- 10 La proporción de peróxido db vatio/g en los tubos de reacción fue de 50.8.

- [0082] pH bajo peróxido y dosificación UV altas - se hace circular una suspensión de almidón con 41% de sólido a través de
- 15 un reactor FotoCat a una tasa de 15 gmps. Se agrega 1.26% peróxido db/almidón a suspensión con suficiente NaOH a 4% para mantener un pH de 8 durante el curso de la reacción. La temperatura se mantuvo a 30°C con una chaqueta enfriada con agua. La reacción
- procede durante 125 min. El producto almidón modificado se
- 20 desagua y se seca a 40°C. La fluidez de la muestra seca fue de 25, con una viscosidad Brookfield equivalente a 240 cps para una solución con pasta al 5% a 35°C. El contenido de carboxilo del producto modificado fue de 0.05%. La proporción de vatio/g peróxido db en los tubos de reacción fue de 30.6. Las condiciones
- 25 fueron idénticas para el ejemplo 5 excepto para el pH, y el producto resultante fue de mucha mayor viscosidad (más baja en fluidez) que el 80.5 de fluidez, 15 cps de producto hecho a un pH de 11.

000040

Ejemplo 9

[0083] Reacción extendida- una suspensión de almidón con 38% de sólidos se circulo a través de un reactor FotoCat a una
5 proporción de 15 gpms. Se agregaron 0.77% peróxido db/almidón a la suspensión con suficiente NaOH al 4% para mantener un pH de 9.8 durante el curso de la reacción. La temperatura se mantuvo a 30°C con una chaqueta enfriada con agua. La reacción se deja proceder durante 185 min, con una muestra adicional tomada a 125
10 min. El producto de almidón modificado se desagua y se seca a 40°C. La fluidez se observa para 70 para la muestra de 125 min y 75 para la muestra de 185 min. Los equivalentes de viscosidad fija fueron 40 y 25 cps respectivamente para una solución con pasta al 5% a 35°C. El contenido de carboxilo de los productos
15 fue 0.09 y 0.11%, respectivamente. La suspensión aún después de 185 min continuo mostrando oxidantes residuales, demostrando que la reacción continua para proceder en tanto las cantidades catalíticas del peróxido y la luz UV estén presentes. La proporción de vatio/g peróxido db en los tubos de reacción fue de
20 50.1

Ejemplo 10

[0084] Sin tratamiento UV - se hace circular una suspensión de
25 almidón con 41% de sólidos a través de un reactor FotoCat sin luz UV a una tasa de 15 gpms. Se agregaron 1.22% de peróxido db/almidón a la suspensión con suficiente NaOH al 4% para mantener un pH de 11 durante el curso de la reacción. La

000041

temperatura se mantuvo a 30°C utilizando una chaqueta enfriada con agua. A la reacción se le permitió proceder durante 120 min. Un medidor de peróxido no mostró oxidantes residuales después de 120 minutos. El producto de almidón modificado se desagua y se
5 seca a 40°C. La fluidez de la muestra seca fue de 2, con una viscosidad Brookfield equivalente a 450 cps para una solución de pasta al 5% a 35°C. El contenido de carboxilo del producto modificado fue de 0.03%. El material de producto mostró evidencia de oxidación en lugar de la modificación del radical hidroxilo
10 debido a la mayor proporción. En razón a que no se introdujo luz UV el peróxido reacciona como un oxidante, en lugar de formar los radicales hidroxilo continuos, aunque se aplicaron niveles similares de peróxido o almidón como en los ejemplos previos.

15

Ejemplo 11

[0085] SMA F60 es un método de estándar interno de análisis. El método se explica aquí con propósitos ilustrativos. 5 gramos de almidón seco a un nivel de humedad y aproximadamente 10% se
20 dispersa en el 70 mls de agua en un Baker con forma alta de 300 ml. La suspensión se agita a 200 rpm mientras que se agregan 30 mls de una solución de hidróxido de sodio al 3%, y se agitan durante exactamente 3 minutos. La pasta resultante se mantiene luego a 25°C durante 29.5 minutos adicionales. La pasta se vierte
25 luego en un embudo de fluidez calibrado y en la marca de minuto 30 desde cuando se completa la agitación, se le permite drenar a un cilindro graduado. Se registra la cantidad recolectada después

000042

de 70 segundos y ajustad mediante la calibración del embudo para determinar los mililitros de la fluidez.

Ejemplo 12

5

[0086] Insuficiente proporción de luz UV a peróxido. Se hace una serie de producción en el reactor MobileCat utilizando 30% de suspensión de almidón a pH 11, 9.3% de peróxido/almidón y solamente 6.4 vatios/g de peróxido. Los oxidantes residuales
10 disminuyeron significativamente a través de la reacción medida por las tiras de prueba de peróxido, y se consumieron a las 2 horas. Los resultados de la prueba indican en esta proporción de luz UV más baja, que la reacción continua radical hidroxilo no procederá en la medida en que el peróxido utilizado como
15 catalizador está siendo consumido por la reacción de oxidación competitiva.

* * * *

20 [0087] Aunque ciertas modalidades han sido ilustradas y escritas, se debe entender que se pueden hacer cambios y modificaciones aquí de acuerdo con una persona medianamente versada en la materia sin apartarse de la tecnología en sus aspectos más amplios, definida mediante la siguiente
25 reivindicación.

[0088] Las modalidades, descritas ilustrativamente aquí, es pueden practicar adecuadamente en ausencia de cualquier elemento

000043

o elementos, limitación o limitaciones, no específicamente descritos aquí. Así, por ejemplo, los términos "que comprende", "que incluye", "que contiene", etc., se deben leer de manera extensa y sin limitación. Adicionalmente, los términos y expresiones empleados aquí se han utilizado como términos de la descripción y no de limitación, y no existe intención en el uso de tales términos y expresiones para excluir cualquiera de los equivalentes de las características mostradas y descritas, o porciones de las mismas, pero se reconoce que varias modificaciones son posibles dentro del alcance de la tecnología reivindicada. Adicionalmente, la frase "que consiste esencialmente de" entenderá que incluye aquellos elementos específicamente citados y aquellos elementos adicionales que no afectan materialmente las características básicas y novedosas de la tecnología reivindicada. La frase, "que consiste de" excluye cualquier elemento no especificado.

[0089] La presente descripción se limita en términos de las modalidades particulares descritas en esta solicitud. Se pueden hacer muchas modificaciones y variaciones sin apartarse de su espíritu y alcance, como será evidente para aquellos expertos en la técnica. Los métodos y las composiciones funcionalmente equivalentes dentro del alcance de la descripción además de aquellos enumerados aquí, serán evidentes para aquellos expertos en la técnica de las descripciones que siguen. Tales modificaciones y variaciones pretenden caer dentro del alcance de las reivindicaciones finales. La presente descripción debe ser limitada solamente por los términos de las reivindicaciones.

008914

5 finales, junto con el alcance completo de los equivalentes a los cuales tienen derecho tales reivindicaciones. Se debe entender que esta descripción está limitada a los métodos, reactivos, compuestos, composiciones o sistemas biológicos particulares, los cuales pueden, por supuesto, variar. También se debe entender que la terminología utilizada aquí tiene el propósito de describir solamente modalidades particulares, y no pretende ser limitante.

10 [0090] Toda las publicaciones, solicitudes de patente, patentes otorgadas, y otros documentos referidos en esta especificación se incorporan aquí mediante referencia como si cada publicación individual, solicitud de patente, patente otorgada, u otro documento fuera específica e individualmente indicada como incorporada mediante referencia en su totalidad.
15 Las definiciones que están contenidas en el texto incorporadas mediante referencia están excluidas en la profesión en que ellas contradigan las definiciones en esta descripción.

20 [0091] Además, donde se describen características y aspectos de la descripción en términos de grupos Markush, aquellos expertos en la técnica reconocerán que en la descripción también se describe por medio de estos en términos de cualquier número individual o subgrupos de miembros del grupo Markush.

25 [0092] Como se entenderá por un experto en la técnica, para cualquiera y todos los propósitos, particularmente en términos de suministrar una descripción escrita, todos los rangos descritos aquí también comprenderán cualquiera y todos los posibles súper

rangos y combinaciones de subrangos de los mismos. Cualquier rango enumerado se puede reconocer fácilmente como suficientemente descrito y que posibilita que el mismo rango sea descompuesto en al menos mitades, tercios, cuartos, quintos, 5 decimos, iguales, etc. Como un ejemplo no limitante, cada rango discutido aquí se puede descomponer fácilmente en el tercio, el tercio inferior, el tercio medio o el tercio superior etc., como también lo entenderá un experto en la técnica, un lenguaje, tal como, hasta "al menos", "mayor que", "menor que" y similar, 10 incluyen el número citado y se refieren al rango que se puede descomponer posteriormente en subrangos como se discutió anteriormente. Finalmente, como lo entenderá un experto en la técnica, un rango incluye cada miembro individual.

15 **[0093]** Aunque varios aspectos y modalidades se han descrito aquí, otros aspectos y modalidades serán evidentes para aquellos expertos en la técnica. Los varios aspectos y modalidades descritos aquí tienen propósitos de ilustración y no pretenden ser limitantes, con el alcance y espíritu real indicados en las 20 siguientes reivindicaciones

REIVINDICACIONES

1. Un método para modificar un carbohidrato que comprende formar una suspensión de carbohidrato con un solvente y hacer reaccionar al carbohidrato con radicales hidroxilo, en donde el radical hidroxilo se genera mediante la fotólisis de peróxido en solución acuosa utilizando luz UV y la proporción de luz UV a peróxido está en un rango de aproximadamente 20-500 vatios/g.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la proporción de luz UV a peróxido está en el rango de aproximadamente 30-200 vatios/g.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el disolvente es agua.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el peróxido se selecciona del grupo que consiste de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de calcio y combinaciones de los mismos.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el carbohidrato se selecciona del grupo que consiste de almidón, hidrocoloide y celulosa.
6. El método de la reivindicación 5, en donde el almidón es un almidón modificado.

000047

7. El método de la reivindicación 6, en donde se cocina el almidón.

5 8. El método de la reivindicación 1, en donde la proporción de peróxido a carbohidrato está en el rango de aproximadamente 0.1 a 2.5% p/p.

10 9. El método de la reivindicación 8, en donde la proporción de peróxido a carbohidrato está en el rango de aproximadamente 0.5 a 1.3% p/p.

10. El método de la reivindicación 1, en donde la modificación tiene lugar en un reactor continuo de radical hidroxilo.

15 11. El método de de la reivindicación 1, en donde la suspensión de carbohidrato tiene un porcentaje de sólidos desde aproximadamente 30% a aproximadamente 50%.

20 12. El método de la reivindicación 1, en donde el pH de la suspensión se mantiene entre 7 a 11.

25 13. El método de la reivindicación 12, en donde el pH se mantiene mediante la adición de un álcali a la suspensión antes de o durante la etapa de reacción.

14. El método de la reivindicación 13, en donde el álcali es un hidróxido de metal alcalino.

000048

15. El método de la reivindicación 14, en donde el hidróxido de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y combinaciones de los mismos.

16. El método de la reivindicación 1, que comprende la etapa adicional de una reacción de derivación.

17. El método de la reivindicación 16, en donde la reacción de derivación se selecciona del grupo que consiste de cationización, esterificación, eterificación, fosforilación, carboximetilación y reticulación.

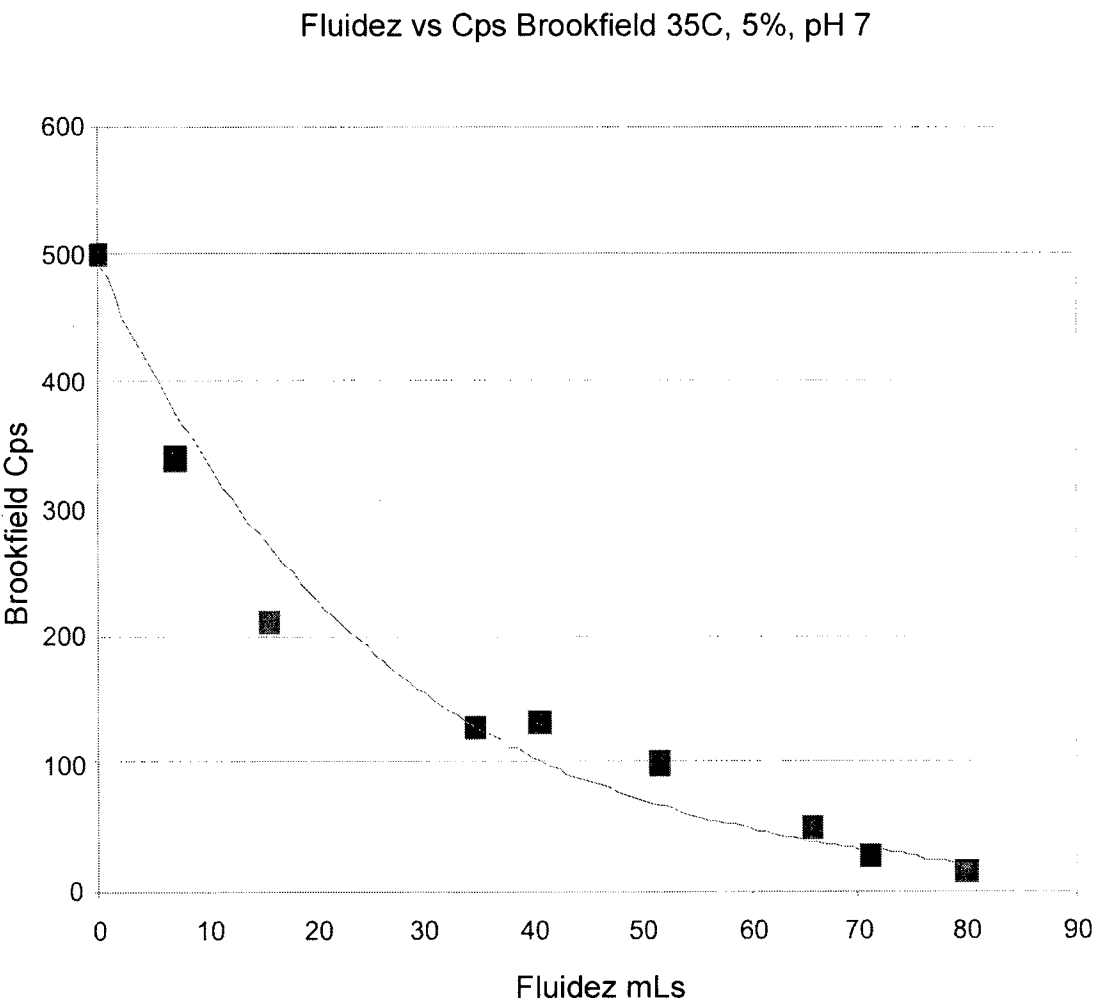
18. El método de la reivindicación 1, que comprende la etapa adicional para la utilización de un catalizador durante la reacción del radical hidroxilo

19. El método de la reivindicación 18, en donde el catalizador es dióxido de titanio.

20. Un carbohidrato modificado hecho por el proceso de la reivindicación 1.

000049

FIG. 1



000050

ESTADOS UNIDOS DE AMERICA
A TODOS AQUELLOS A QUIENES EL PRESENTE LLEGUE:

DEPARTAMENTO DE COMERCIO DE LOS ESTADOS UNIDOS
Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos

Agosto 05, 2011

La presente es para certificar que el anexo es una copia fiel de los registros de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos, de los documentos de la solicitud de patente identificada más adelante, que cumplieron con los requerimientos para concederse una fecha de presentación de acuerdo con 35 USC 111.

Número de Solicitud: 12/862,340

Fecha de Presentación: Agosto 24 de 2010

EL CÓDIGO DEL PAÍS Y EL NÚMERO DE SU SOLICITUD DE PRIORIDAD, PARA SER USADA EN LA PRESENTACIÓN EXTRANJERA BAJO EL CONVENIO DE PARÍS ES 12/862,340.

Por la autoridad de

Bajo el Secretario de Comercio para la Propiedad Intelectual y el Director de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos de América

(fdo) **T. WALLACE**

Oficial Certificador

Sello oficial de la Oficina de Patentes y Marcas de los Estados Unidos de América

000051



THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office

August 05, 2011

THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111.

APPLICATION NUMBER: *12/862,340*

FILING DATE: *August 24, 2010*

THE COUNTRY CODE AND NUMBER OF YOUR PRIORITY
APPLICATION, TO BE USED FOR FILING ABROAD UNDER THE PARIS
CONVENTION, IS *US12/862,340*

By Authority of the
Under Secretary of Commerce for Intellectual Property
and Director of the United States Patent and Trademark Office



T. Wallace
T. WALLACE
Certifying Officer

000052

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	8279960
Application Number:	12862340
International Application Number:	
Confirmation Number:	3829
Title of Invention:	MODIFICATION OF CARBOHYDRATES USING CONTINUOUS GENERATION OF HYDROXYL RADICALS
First Named Inventor/Applicant Name:	Roman SKURATOWICZ
Customer Number:	23524
Filer:	Jason R. Dinges/Shana Haack
Filer Authorized By:	Jason R. Dinges
Attorney Docket Number:	087734-0224
Receipt Date:	24-AUG-2010
Filing Date:	
Time Stamp:	16:18:45
Application Type:	Utility under 35 USC 111(a)

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	Credit Card
Payment was successfully received in RAM	\$ 1090
RAM confirmation Number	2806
Deposit Account	
Authorized User	000053

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
-----------------	----------------------	-----------	-------------------------------------	---------------------	---------------------

1	Transmittal of New Application	0224_ApplnTransmittal.pdf	113706 8dbebe9af362734446d2751ae02d1d9a1a6f3185	no	3
Warnings:					
Information:					
2		CPI_0224_Spec.pdf	174655 980977d03d4195ea746bc52a0a8079e8371f144d	yes	24
	Multipart Description/PDF files in .zip description				
	Document Description		Start	End	
	Specification		1	21	
	Claims		22	23	
	Abstract		24	24	
Warnings:					
Information:					
3	Drawings-only black and white line drawings	CPI_0224_Drawing.pdf	24330 ec53407d50d85a25c05877f9e55e035ffdf72387c	no	1
Warnings:					
Information:					
4	Application Data Sheet	CPI_0224_ADS.pdf	60048 0e1fd0c1c8a36353588852f31ec6d0e68bfc7a70	no	2
Warnings:					
Information:					
This is not an USPTO supplied ADS fillable form					
5	Oath or Declaration filed	0224_Declaration.pdf	1547819 9ff469ecc9c105d0e4d4feb34acc1df589e68203	no	3
Warnings:					
Information:					
6	Fee Worksheet (PTO-875)	fee-info.pdf	33146 3248f2a458913a6268bf60c1a350d773afadfcc	no	2
Warnings:					
Information:					
Total Files Size (in bytes):			1953704		

000054

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

000055

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Roman SKURATOWICZ
Title: MODIFICATION OF CARBOHYDRATES USING
CONTINUOUS GENERATION OF HYDROXYL
RADICALS
Appl. No.: Unknown
Filing Date: Herewith
Examiner: Unknown
Art Unit: Unknown

UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Transmitted herewith for filing under 37 C.F.R. § 1.53(b) is the nonprovisional utility
patent application of:

Roman SKURATOWICZ
9113 Kopping Lane
Hickory Hills, Illinois 60457

Enclosed are:

- ☒ [X] Description, Claim(s), and Abstract (24 pages).
- ☒ [X] Formal drawings (1 sheet, Fig. 1).
- ☒ [X] Declaration and Power of Attorney (3 pages).
- ☒ [X] Application Data Sheet (37 CFR 1.76) (2 pages).

000056

The adjustment to the number of sheets for EFS-Web filing follows:

Number of Sheets		EFS-Web Adjustment	Number of Sheets for EFS-Web
25	x	75%	19

The filing fee is calculated below:

	Number Filed	Included in Basic Fee	Extra	Rate	Fee Totals
Basic Filing Fee				\$330.00 =	\$330.00
Search Fee				\$540.00	\$540.00
Examination Fee				\$220.00	\$220.00
Size Fee	19	- 100	= 0 x	\$270.00	\$0.00
Total	20	- 20	= 0 x	\$52.00 =	\$0.00
Claims:					
Independents	1	- 3	= 0 x	\$220.00 =	\$0.00
:					
If any Multiple Dependent Claim(s) present:			+	\$390.00 =	\$0.00
Surcharge under 37 CFR 1.16(f) for late filing of Executed Declaration or late payment of Basic Filing Fee/Search Fee/Examination Fee			+	\$130.00 =	\$0.00
				SUBTOTAL:	\$1090.00
[]		Small Entity Fees Apply (subtract ½ of above):		=	0
		Basic Filing Fee Reduction for Filing via EFS-Web			\$0.00
		TOTAL FILING FEE:		=	\$1090.00
Assignment Recordation Fee:			+	=	\$0.00
Processing Fee under 37 CFR 1.17(i) for Late Filing of English Translation of Application:			+	\$130.00 =	
TOTAL FEE				=	\$1090.00

The above-identified fees of \$1090.00 are being paid by credit card via EFS-Web.

The Commissioner is hereby authorized to charge any additional fees which may be required regarding this application under 37 C.F.R. §§ 1.16-1.17, or credit any overpayment, to Deposit Account No. 19-0741. Should no proper payment be enclosed herewith, as by the credit

card payment instructions in EFS-Web being incorrect or absent, resulting in a rejected or incorrect credit card transaction, the Commissioner is authorized to charge the unpaid amount to Deposit Account No. 19-0741.

Please direct all correspondence to the undersigned attorney or agent at the address indicated below.

Respectfully submitted,

Date August 24, 2010

By /Jason R. Dinges/

FOLEY & LARDNER LLP
Customer Number: 23524
Telephone: (608) 258-4341
Facsimile: (608) 258-4258

Jason R. Dinges
Attorney for Applicant
Registration No. 55,114

000058

MODIFICATION OF CARBOHYDRATES USING CONTINUOUS GENERATION OF HYDROXYL RADICALS

TECHNICAL FIELD

[0001] The present technology relates generally to the field of modified carbohydrates.

BACKGROUND

[0002] The following description is provided to assist the understanding of the reader. None of the information provided or references cited is admitted to be prior art.

[0003] The modification of carbohydrate can be divided into two main types: chemical and rheological. Chemical modification generally refers to the substitution of a carbohydrate with chemical groups, which changes the charge condition of the carbohydrate or increases the stability. Chemical modification of carbohydrates generally occurs via the introduction of functional groups that change the carbohydrate properties. The properties of modified carbohydrates depend on the type of functional group or substituents as well as the degree of substitution. Modification can be achieved by various methods such as bleaching, oxidation, acetylation, acid modification, etherification, esterification, cross-linking, etc. Rheological modifications are generally used when higher dry matter contents are desirable in a solution, which means decreasing the viscosity by hydrolysis or oxidation. For hydrolysis, enzymes or acids can be used. Acid conversion is performed by adding acid to hydrolyze the starch and reduce viscosity.

[0004] Oxidation is one of many types of carbohydrate modification processes. Oxidation is the transfer of electrons between an oxidant and a reducing end, which leads to degradation of polymer chain lengths and formation of carbonyl and carboxyl groups on the carbohydrate molecule. Oxidation generally involves treating the carbohydrate with bromine, chlorine or the corresponding metal hypohalite in an alkaline aqueous medium, e.g., the treatment of carbohydrate with hypochlorite, such as sodium hypochlorite. Hypochlorite oxidation of carbohydrates, although commonly employed in the industry, is known to be associated with drawbacks such as generation of chlorinated volatile organic compounds (VOCs), some of which are toxic and probable human carcinogens, have relatively short shelf-life and bio-treatment inhibition due to overdosing.

000059

[0005] Regarding starch, for example, oxidation typically involves opening and cleavage of various linkages in the starch molecule. Starch is a glucose polymer which consists of glucose units linked together by ether bonds at the 1,4 points on the glucose ring to make the linear backbone, with additional branches to the polymer linked at the 1,6 unit on the ring. Oxidation will cleave these ether linkages, reducing molecular weight of the starch molecules. In addition, they can also cleave the glucose ring between the 2, 3 units, and can additionally convert one or both of these resulting aldehyde groups to carboxyls. The choice of oxidant, amount of alkali, temperature and reaction time can cause different rates of thinning as well as vary the amount of carboxyls produced in the thinned starch through the oxidation process. Other selective oxidants, like periodate, will only attack certain bonds on starch, with periodates attacking the 2-3 linkage. Some of the predominant reactions taking place during starch oxidation are: (a) oxidation of primary hydroxyls at C-6 position to carboxyl groups forming uronic acid; (b) oxidation of secondary alcohols to ketones; (c) oxidation of glycols at C-2 and C-3 position to aldehydes; and (d) oxidation of aldehyde end groups to carbonyl groups. Oxidation of starch may, therefore, result in the formation of a mixture of carbonyl and carboxyl groups.

[0006] Free radical chemistry has not been used extensively in commercial carbohydrate or starch manufacture. Free radicals are created when an unpaired electron is induced on a material, either through a chemical initiator or cleavage of a chemical bond. The radical electron is very unstable and will react readily with many materials. One example of a free radical is a hydroxyl radical, which is formed when a peroxide material such as hydrogen peroxide is cleaved into radicals. This can be accomplished by treating the material with excited energy such as ultraviolet light. Free radical reactions typically proceed continuously as long as there is a feed source for reaction. Feed sources and types of free radical reaction can vary significantly. In free radical polymerization, the feed source is monomer and the reaction creates a polymer from free radical linkages. As long as the monomer is present, the reaction proceeds. In free radical sterilization, the feed source is ultraviolet light and the reaction is a disruption or cleavage of chemical bonds. Likewise, in this case, the reaction proceeds as long as UV energy is supplied. However, free radical reactions will typically have a residual radical or radical source material after the reaction. This lets the free radical reaction continue to proceed as long as the chemical or energy acting as a feed source is present. Many chemicals that can function in one chemistry, such as oxidants, can also be

000060

used in free radical reactions if they are treated with a sufficient level of reactive energy, such as ultraviolet light.

[0007] In the present specification, all parts and percentages are on a weight by weight basis unless otherwise specified.

SUMMARY

[0008] In accordance with one aspect, the present technology relates to methods for hydroxyl radical modification of carbohydrates. In one embodiment, the present disclosure provides a method for modifying a carbohydrate comprising forming a carbohydrate slurry with a solvent and reacting the carbohydrate with hydroxyl radicals, wherein the hydroxyl radical is generated by the photolysis of a catalytic amount of peroxide in aqueous solution using UV light, in a reactor, and the ratio of UV light to peroxide is in the range of about 20-500 watts/g. By "catalytic amount of peroxide," it is meant that the peroxide acts as a catalyst in this reaction, and will continue to regenerate into hydroxyl radicals and react with the carbohydrate as long as the UV light is applied in sufficient quantity.

[0009] In one embodiment, the ratio of UV light to peroxide is in the range of about 30-200 watts/g. In some embodiments, the ratio of peroxide to carbohydrate is in the range of about 0.1 to 2.5 %wt/wt. In other embodiments, the ratio of peroxide to carbohydrate is in the range of about 0.5 to 1.3 %wt/wt. In one embodiment, the carbohydrate slurry has a percentage of solids from about 30% to about 50%.

[0010] In some embodiments, the solvent used to form the carbohydrate slurry is water. In some embodiment, the peroxide is selected from the group consisting of hydrogen peroxide, sodium peroxide, calcium peroxide and combinations thereof. In some embodiments, the carbohydrate is selected from the group consisting of starch, a hydrocolloid and cellulose. In an illustrative embodiment, the starch is a modified starch. In some embodiments, the starch is cooked.

[0011] In some embodiments, the pH of the slurry is maintained between 7 to 11 during the course of the reaction. In some embodiments, the pH is maintained by the addition of an alkali to the slurry prior to or during the reaction step. In some embodiments, the alkali is an alkali metal hydroxide. In some embodiments, the alkali metal hydroxide is selected from the group consisting of sodium hydroxide, potassium hydroxide and combinations thereof.

000051

[0012] In one embodiment, the reactor used in the present methods is a continuous hydroxyl radical reactor. Such a reactor will provide sufficient UV light to penetrate into the reaction solution and continuously regenerate the peroxide catalyst into hydroxyl radicals for reaction with carbohydrate.

[0013] In some embodiments, the method comprises the additional step of a derivation reaction. In some embodiments, the derivation reaction is selected from the group consisting of cationization, esterification, etherification, phosphorylation, carboxymethylation and crosslinking.

[0014] In some embodiments, the method comprises the additional step of using a second catalyst during the hydroxyl radical reaction. In an illustrative embodiment, the second catalyst is titanium dioxide.

[0015] In accordance with one aspect, the present technology relates to a modified carbohydrate made using the present methods.

[0016] The foregoing summary is illustrative only and is not intended to be in any way limiting. In addition to the illustrative aspects, embodiments and features described above, further aspects, embodiments and features will become apparent by reference to the following drawings and the detailed description.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[0017] FIG. 1 illustrates a plot showing the comparison of fluidity and Brookfield data for modified starch samples over a wide range of fluidities and viscosities.

DETAILED DESCRIPTION

[0018] Two publications by Harmon et al., *Die Starke*, 1971, 23, 347-349 and 1972, 24, 8-11, disclose the oxidation of starch using large quantities of hydrogen peroxide as oxidant in the presence of UV light. The process requires significantly high quantities of peroxide and results in a product which shows a decline in carboxyl content and increased thinning with an increase in pH. The focus of this work was the production of high carbonyl starch, with minimal emphasis on thinning of the starch. Carboxyl and carbonyl groups affect many properties of the modified carbohydrate affecting stability, color change and film properties of starch pastes. Different oxidation conditions have produced similar viscosity starch with

000062

different carboxyl or carbonyl content thereby resulting in oxidized carbohydrates with properties different from each other. Such oxidation reactions using high quantities of oxidant show a linear decline in the reaction as the oxidant is consumed over time.

[0019] The present inventor has discovered that carbohydrates can be modified by subjecting them to hydroxyl radical modification. Hydroxyl radical modification involves transfer of hydroxyl radicals onto the surface of the carbohydrate, which then react with the carbohydrate to depolymerize and cleave it, and also react with other components in the carbohydrate such as protein, lipids, etc., and result in modified starch products that produce clearer pastes and bright white gels as compared to oxidized starch. Hydroxyl radical modification requires different reaction conditions, proceeds via a different mechanism and produces more distinguishable products than oxidation. For example, the reactions conducted by Harmon were required to be dilute solutions by necessity, 2% solids, so that UV light can penetrate the solution. UV light is provided in low doses, and very high doses of peroxide relative to starch are applied. UV light is applied at only 6.8 watts/g peroxide, but peroxide is applied to starch at a greater than 83% ratio. Under these conditions, the reaction behaves like a typical oxidation reaction, with reaction rate decreasing as peroxide is consumed, and very little thinning even with the high ratio of peroxide to starch, reducing viscosity by only 2.5x. By contrast, the hydroxyl radical reaction is continuous, and the reaction will proceed as long as catalytic amounts of peroxide are present and sufficient UV light is applied. Commercial production solids of 30-50% can be achieved with a continuous reactor that allows transmission of UV light into highly agitated solutions. UV light is applied at much higher levels, 20-500 watts/g peroxide, sufficient to continually produce hydroxyl radicals rather than catalyze the oxidation of starch with peroxide. Peroxide is added to the reaction at catalytic levels, only 0.1-2.5% ratio to starch. Higher levels of peroxide relative to starch or lower levels of UV light compared to peroxide will result in oxidation, rather than the continuously-regenerating hydroxyl radical reaction. As a result, the hydroxyl radical reaction is an order of magnitude more efficient, reducing viscosity up to 30x in a much shorter time period. The end products are also compositionally different, as the oxidation reactions provide an excess of 0.5% carboxyls while hydroxyl radical modification results in 0.05-0.15% carboxyls for significantly thinner products.

[0020] In various embodiments, the present disclosure provides methods for modifying carbohydrates. Although various methods such as oxidation, acid modification,

000063

etherification, and esterification have been reportedly employed to achieve thinning of a variety of carbohydrates, each of these methods provide a product having different physiochemical properties and, consequently, variable applications. Quite often, these methods require excessive amounts of oxidants, acids, inorganic and organic bases, acid anhydrides, acid chlorides, ethers or other harsh chemicals. Further, several of these processes give poor yields and result in side reactions such as hydrolysis. Some of these processes are accompanied by a very high degree of depolymerization. Few methods are known which can achieve an effectively lower viscosity carbohydrate using very low amounts of harsh chemicals and at the same time result in a product which has wide variety of industrial application. The present inventor has discovered that using a combination of very low amounts of peroxide reaction and strong UV light, hydroxyl radicals can be generated and used to modify carbohydrates to yield a product with desired physiochemical properties and a broad range of applications. The inventor has discovered that in order to achieve continuous hydroxyl radical modification with UV light and peroxide catalysts, certain thresholds must be achieved. The amount of UV light to apply to peroxide needs to be above 20 watts/g peroxide in order to achieve sufficient cleavage of the peroxide to hydroxyl radicals before they react as oxidants. Peroxide accordingly is added to starch solutions or slurries in catalytic amounts, 0.1-2.5% in order to allow this high UV light ratio and to ensure that the peroxide can be converted to hydroxyl radicals. This results in a continuous reaction that will proceed as long as UV light is applied. The only loss in efficiency of this reaction can come from a competing oxidation reaction, where peroxide which has not been converted to hydroxyl radicals will react with starch or other materials, thus reducing the available peroxide catalyst.

[0021] In the detailed description, the illustrative embodiments described in the detailed description, figures, and claims are not meant to be limiting. Other embodiments may be utilized, and other changes may be made, without departing from the spirit or scope of the subject matter presented here. In the description that follows, a number of terms are used extensively. The terms described below are more fully understood by reference to the specification as a whole. Units, prefixes, and symbols may be denoted in their accepted SI form.

000064

[0022] The terms “a” and “an” as used herein mean “one or more” unless the singular is expressly specified. Thus, for example, reference to “a carbohydrate” includes a mixture of two or more carbohydrates, as well as a single carbohydrate.

[0023] As used herein, “about” will be understood by persons of ordinary skill in the art and will vary to some extent depending upon the context in which it is used. If there are uses of the term which are not clear to persons of ordinary skill in the art, given the context in which it is used, “about” will mean up to, plus or minus 10% of the particular term.

[0024] As used herein, the term “carbohydrates” will be understood by one skilled in the art to include polyhydroxy-aldehydes or -ketones and compounds derived therefrom. Carbohydrates can include compounds composed of at least one basic monosaccharide unit. They may be classified as simple carbohydrates and complex carbohydrates. Simple carbohydrates are monosaccharides and disaccharides. Complex carbohydrates are polysaccharides, or large molecules composed of straight or branched chains of monosaccharides.

[0025] As used herein the term “hydroxyl radical” is meant to represent an OH[•] radical not containing an extra electron to cause a negative charge. In one embodiment of the present technology, hydroxyl radicals are generated by photolysis of a peroxide compound such as, for example, hydrogen peroxide, in presence of water. In other embodiments, hydroxyl radicals can also be generated by a reaction referred to as Fenton's reaction, wherein hydrogen peroxide is reacted with trace amounts of reduced transition metal catalysts. In still other embodiments, hydroxyl radicals may also be generated by electrochemical breakdown of water, peroxide or other hydroxyl containing chemicals.

[0026] In one aspect, a method for modifying a carbohydrate is provided. In one embodiment, the method comprises forming a carbohydrate slurry with a solvent and reacting the carbohydrate with hydroxyl radicals, wherein the hydroxyl radical is generated by the photolysis of peroxide in aqueous solution using UV light, in a reactor, and the ratio of UV light to peroxide is in the range of about 20-500 watts/g.

[0027] As an initial step, the carbohydrate may be combined with a suitable solvent to form a carbohydrate slurry. Any suitable solvent or solvents, *e.g.*, water, organic solvents or a combination thereof, can be employed to form the carbohydrate slurry. Exemplary organic

000065

solvents include lower alcohols, such as methanol, ethanol, propanol and butanol. In an illustrative embodiment, the solvent is water.

[0028] The present methods are clean and green processes in that they employ very low amounts of peroxide compounds. In fact, the peroxide compounds are employed in catalytic amounts used exclusively for initial generation of hydroxyl radicals when exposed to UV light. Thus, in some embodiments, the ratio of UV light to peroxide is in the range of about 20-500 watts/g. In some embodiments, the ratio of UV light to peroxide is in the range of about 30-200 watts/g. In some embodiments, the ratio of UV light to peroxide is in the range of about 30-80 watts/g. Conventional methods use large quantities of oxidants which are consumed as the reaction proceeds. Conversely, in the present methods, the peroxide compound is continuously photolyzed and regenerated instead of being consumed.

[0029] Any suitable peroxide compound which generates hydroxyl radicals when exposed to UV light can be employed in the present methods. Exemplary materials can be inorganic peroxides, e.g., hydrogen peroxide, sodium peroxide, organic peroxides, e.g., alkyl- and aryl-hydroperoxides or dialkylperoxides. Non peroxide oxidants such as sodium hypochlorite do not form hydroxyl radicals because they lack the double oxygen bond necessary, and would proceed by a different mechanism. Such oxidants treated under these conditions would be consumed in the reaction, so they could not be part of the continuous hydroxyl radical mechanism. In one embodiment, the peroxide is selected from the group consisting of hydrogen peroxide, sodium peroxide, calcium peroxide and combinations thereof. In an illustrative embodiment, the peroxide is hydrogen peroxide.

[0030] The hydroxyl radicals can be generated by photolysis of peroxide in aqueous solutions. In some embodiments, a UV radiation source, such as a UV light, can be used to photolyze the peroxide. The use of hydroxyl radicals reduces reaction time and chemicals necessary to modify the carbohydrate and provides a more efficient reaction. Because UV light applied in sufficient levels to peroxide will continuously regenerate hydroxyl radicals, the reaction will proceed as long as catalytic amounts of peroxide are available and sufficient UV light is applied.

[0031] A wide range of carbohydrates can be modified using the present methods. Suitable carbohydrates include sugars, starches, cellulose, hydrocolloids and many such other compounds or derivatives thereof. Other suitable carbohydrates may include dextrans and

000066

maltodextrins, corn syrups and other sugars. Although these carbohydrates may have radically different properties, they all share the same general composition, specifically they are polymers made of joined carbohydrate rings, connected by ether linkages which are readily hydrolyzed by either acids or oxidants, and the rings themselves can be cleaved by similar reactions. As a result, these rings and polymer chains all are reactive in similar fashion with hydroxyl radicals.

[0032] Cellulose is a straight chain polymer made of repeating units of the monomer glucose. The monomers are linked together through 1,4 glycosidic bonds. Hemicellulose is an example of a hydrocolloid useful in the technology. Hemicelluloses are described in U.S. Patent No. 5,358,559, which is incorporated herein in its entirety by reference. Other hydrocolloids that may be used include gum arabic, xanthan gum, gum karaya, tragacanth, sodium alginates, carageenan, Guar gum, Locust bean gum, tara, pectins, gellan, cellulose derivatives such as carboxymethyl, methyl or ethyl cellulose, microcrystalline cellulose, or other polysaccharide type hydrocolloids. Combinations of hydrocolloids may also be used. Sugars are carbohydrate compounds comprising one or more saccharide units, usually an aldehyde or ketone derivative of a polyhydric alcohol. Exemplary sugars include glucose, fructose, galactose, arabinose, mannose, acetylgalactosamine, acetylglucosamine, etc.

[0033] Starch is a commodity chemical produced from the root, stem or fruit from a number of plants. It is a high molecular weight carbohydrate polymer which is comprised of linear and branched polysaccharide polymers and it can have moisture content from about 8% to about 20%, most commonly from about 11% to about 13%. Starches such as those derived from corn, wheat, barley, tapioca, potato and the like are suitable, as well as sorghum varieties which can be used in the present methods. Blends of starches from various sources can also be used. In some embodiments, the starches include pearl starches, powdered starches, granular or uncooked starches, and cooked or pregelled starches. Starches derived from other genetic forms of corn, such as high amylose and waxy corn, would also be suitable for use in the present methods. In some embodiments, the starch can be a natural unmodified starch or a starch modified by means other than the present methods. Thus, in one embodiment, the starch used in the methods can be a "modified starch" or a "previously modified starch." The present technology also includes the use of carboxymethyl, cationic or other modified carbohydrates.

000067

[0034] The modified starch which is used in accordance with the present technology can be mechanically, chemically or heat modified. Compared to unmodified starches, modified starches frequently possess superior physical properties such as increased solubility, better film forming, increased whiteness, improved gel strength, viscosity stability, increased adhesivity, improved resistance to shear and increased resistance to freeze thaw degradation. Modified starches or carbohydrates that may be used include, for example, carboxymethyl, acetate, hydroxyethyl, hydroxypropyl, phosphate, crosslinked, octenylsuccinate, cationic starch or cooked starch.

[0035] An example of a chemically modified starch which can be used in the present technology and is commercially available is FarmalTM MS 6407 modified starch. This modified starch is a crosslinked acetate starch and is available from Corn Products International, Inc., Westchester, Illinois, USA ("Corn Products").

[0036] In one embodiment, the carbohydrate used in the present methods is cooked starch. Cooked starch, such as cooked starch paste, may be modified with the hydroxyl radicals in the process and can be thinned under alkaline, neutral or acidic conditions.

[0037] The present methods can be surprisingly used to modify large quantities of carbohydrates using catalytic quantities of peroxides. Thus, in one embodiment, the ratio of peroxide to carbohydrate is in the range of about 0.1 to 2.5 %wt/wt. In some embodiments, the ratio of peroxide to carbohydrate is in the range of about 0.2 to 1.5 %wt/wt. In some embodiments, the ratio of peroxide to carbohydrate is in the range of about 0.5 to 1.3 %wt/wt. All ratios are calculated on the basis of dry weights.

[0038] Another advantage of the present methods is that they can be employed to modify carbohydrate slurries having an exceedingly high percentage of solids than is possible using conventional methods. In one embodiment, the carbohydrate slurry has a percentage of solids greater than about 10%, greater than about 20%, greater than about 30% to about 50%. In some embodiments, the carbohydrate slurry has a percentage of solids from about 30% to about 50%.

[0039] The carbohydrate modification reaction may be carried out at a wide range of PH and occur either under neutral, acidic or alkali conditions. In one embodiment, the pH can be controlled so as to keep it at a constant value or at a constant range during the whole duration of the process. In some embodiments, an acid or an alkali, or combinations thereof, may be

added to the slurry to control or maintain the pH while the slurry is being formed and/or after the slurry is established and/or during the reaction. In some embodiments, the pH of the slurry may be about 2 to about 12. In some embodiments, the pH of the slurry is about 5 to about 12. In some embodiments, the pH of the slurry is about 4 to about 6. In some embodiments, the pH of the slurry is about 7 to about 11. In some embodiments, the pH of the slurry is about 9 to about 12. In some embodiments, the pH is maintained by the addition of an alkali to the slurry prior to or during the reaction step.

[0040] Suitable alkaline substances used to control the pH during a reaction are known in the art and can be employed in the present methods. In some embodiments, the alkali is an alkali metal hydroxide. In some embodiments, the alkali metal hydroxide is selected from the group consisting of sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium hydroxide, sodium carbonate, potassium carbonate and combinations thereof.

[0041] In some embodiments, the present methods may be combined with a derivation reaction. Any suitable derivation reaction known in the art such as cationization, esterification, etherification, phosphorylation, carboxymethylation, crosslinking and the like, can be used in combination with the present methods to provide modified carbohydrate derivatives. The derivation reactions can be performed either before or after the carbohydrate is modified using present methods.

[0042] In some embodiments, the hydroxyl radical reaction with the carbohydrate may be accelerated by use of an additional catalyst. Any suitable photo-catalyst such as titanium dioxide, zinc oxide, cadmium sulfide, tin dioxide, and zirconium dioxide can be used to accelerate the carbohydrate modification reaction. In an illustrative embodiment, the additional catalyst is titanium dioxide. The reaction may, however, proceed without an additional catalyst. In some embodiments, gel inhibitors such as sodium sulfate or sodium chloride may be added to the slurry prior to, during or after the hydroxyl radical reaction.

[0043] The carbohydrate modification process can be conducted in any suitable reactor known in the art and which can allow the photolysis reaction and the modification to be conducted. In one embodiment, the reactor used in present methods is a continuous hydroxyl radical reactor. This reactor is continuous in that it continuously generates and regenerates hydroxyl radicals, starting from a small quantity of hydroxyl radicals. One such example of a continuous reactor is a photoreactor designed as a series of tubes or pipes, containing UV

000069

light throughout the length of the reactor and having suitable thickness for the carbohydrate slurry to be circulated through it, while being adequately exposed to a sufficient amount of UV light to create hydroxyl radicals continuously. The thickness of the tubes can be adjusted to ascertain that the UV light can infiltrate slurries with high concentrations of solids. The turbulence caused by the circulating slurry and the suitable thickness of the tubes ensures that the UV light can sufficiently penetrate the opaque slurry and reacts with the peroxide compound or reagent and produce hydroxyl radicals continuously. One such example of the continuous hydroxyl radical reactor used in the present technology is known as the Photo Cat or the Mobil Cat system from PURIFICS® ES, London, Ontario, Canada.

[0044] Another unique feature of the present methods is that the degree of modification can be controlled with greater ease than compared to conventional methods. For example, when the light source, such as the ultraviolet light, is turned off, the reaction stops but can be restarted when the light source is turned back on. With a conventional hypochlorite or acid modification process, it is difficult and time consuming to restart the reaction once it is halted.

[0045] Without being bound to a theory, it can be hypothesized that the UV light photolyzes the peroxide compound to form hydroxyl free radicals. These will then react with carbohydrates in an acid degradation reaction, primarily cleaving the starch chains in a random fashion. As the free radicals cleave the starch, they will be converted back into a suitable peroxide-like compound, thus making themselves available to be cleaved in UV light again. This reaction will continue to proceed as long as the peroxide compound is available and sufficient UV light is applied. If insufficient UV light is available to cleave all of the peroxide compound, then it will perform a competing oxidation reaction. If oxidation is the predominant reaction, then the peroxide becomes unavailable to be converted into hydroxy free radicals. The high ratio of UV light to peroxide used in the present methods minimizes the competing oxidation reaction so that the primary reaction taking place is the hydroxyl radical modification of carbohydrates. UV light is thus the primary reactant in the present methods, while peroxide acts as the catalyst.

[0046] Additional advantages associated with the present methods will be readily apparent to one skilled in the art. For example, the present methods require lower chemical usage than conventional methods for modifying carbohydrate. The methods do not involve chlorine based oxidizers, such as in hypochlorite oxidation which produces alkyl halides. Also, the 00070

methods do not involve acids which may introduce potentially corrosive chloride compounds. Thus, the methods do not produce alkyl halides, which is a processing benefit for wastewater treatment, and the resulting product will not contain alkyl halides or halogens (e.g., chloride compounds), which expands the utility of the modified carbohydrate from the process of the invention.

[0047] In one aspect, the present technology provides the modified carbohydrate product made using the present methods. As will be readily apparent to one of ordinary skill in the art, from the experimental data disclosed herein, the product is different from other modified carbohydrate products, such as oxidized starch, in that it has a lower carboxyl content relative to the viscosity of the final product. Typical oxidized starches will produce much higher levels of carboxyls when reduced to a viscosity target. For the purposes of comparison, Figure 1 shows viscosity in centipoise (cps) changes vs commercial starch fluidity. Fluidity is commercially used determination of thinned starches. For example, a starch used as a size press starch in paper manufacture would be characterized as a 70 fluidity starch (example, 055720 grade oxidized starch from Corn Products). Such a product would typically have 0.4% carboxyl at that level of thinning and have a viscosity of about 40 cps at 35°C, 5% solids and pH 7 when pasted. By contrast, hydroxyl modified starch at similar viscosity or fluidity would have less than 0.15% carboxyl content. Thus, in some embodiments, the modified carbohydrates obtained by the present technology have a carboxyl content of about 0.01% wt/wt to about 0.5% wt/wt. In some embodiments, the modified carbohydrates have a carboxyl content of about 0.02% to about 0.4% wt/wt. In an illustrative embodiment, the modified carbohydrates have a carboxyl content of about 0.05% to about 0.15% wt/wt.

[0048] In some embodiments, the modified carbohydrates obtained using the present technology have viscosities in the range of about 0.1 to about 200 cps. This viscosity is determined by pasting the starch at 5% solids and pH 7 by cooking at 95°C for 15 minutes, then cooling to 35°C and measuring viscosity with a suitable instrument. For comparison, the unmodified starch would have a viscosity of about 500cps. Viscosity of the final product will depend on the amount of UV light and peroxide applied to starch, reaction pH, temperature, and time. In some embodiments, the modified carbohydrates obtained using the present technology have viscosities in the range of about 5 to about 170 cps. In an illustrative embodiment, the modified carbohydrates obtained using the present technology have viscosities in the range of about 15 to about 140 cps. As an alternative to viscosity, the 005771

fluidity of a product may be presented, in which the starch is pasted in alkali and the amount collected from a standardized funnel in a fixed amount of time is determined. Fluidities and viscosities are illustrated in Figure 1 and can be used to predict one another.

[0049] The modified carbohydrate can be used in applications such as food, pharmaceuticals and cosmetic applications, where alkyl halides and halogens are undesired. The modified carbohydrates obtained using the present methods have broader end use applications than carbohydrates modified by conventional means. Also, carbohydrates can be thinned more efficiently and to higher levels by the present methods than can be achieved with typical modification methods known in the art, and cooked starch can be thinned *in-situ*.

[0050] The slurry resulting from the process can be dried to form an off-white modified powder comprising modified starch, or other carbohydrate, like cellulose and hydrocolloid. The powder can be re-hydrated and cooked to form a clear paste, particularly when the carbohydrate is corn starch. The paste will become bright white as the paste cools and sets back. The properties of the modified carbohydrates made by the process of the invention are different from that experienced with carbohydrates modified by other means. For example, hypochlorite modified starch is a white powder which pastes cloudy and turns brown with age, whereas acid thinned starches make off-white pastes. The improved paste color is a significant value to many industrial and food applications.

[0051] The modified carbohydrate product may be combined with additives to provide functionality or storage stability. Additives include viscosity stabilizers, functional chemicals and/or crosslinkers. Viscosity stabilizers useful in the invention include surfactants, fatty acid complexes, soaps and agents like monoglycerol stearate. Crosslinkers such as borax, and also insolubilizers like those available from Omnova Solutions, Inc., Fairlawn, Ohio, USA, under the tradename SQUAREZ®, may be used in the invention. Other useful additives include bisulfites, urea, carbonates and the like.

[0052] The modified carbohydrate has a number of uses and may be incorporated into a number of products. For example, pastes made from the modified carbohydrate provide viscosity reduced carbohydrates for corrugating adhesives, paper sizing and paper coatings. The modified carbohydrate, in powder form or in a paste, can be used as a thickener in foods, as well as in other food applications, such as for texturizing, gels, fat replacement, dusting and the like. The modified carbohydrate may be used in pharmaceuticals and cosmetics for

000772

gels, pastes and lotions. The whiteness of pastes made from the modified carbohydrate, and lack of alkyl halides and halogens, resulting from the photoreaction or electrochemical conversion process, provide the modified carbohydrate product with a greater range of applications than with carbohydrates, such as starch modified through conventional means. Moreover, upon setback, the modified starch results in a white paste which makes the modified starch product particularly useful in applications where setback is preferred, such as in gypsum board and baking or confectionary applications.

EXAMPLES

Example 1

[0053] 20 gallons of starch slurry comprising carbohydrate and water, at approximately 30% solids, was passed through a continuous hydroxyl radical reactor (Mobil Cat system from PURIFICS® ES, London, Ontario, Canada) with a ratio of 1.86% peroxide to starch, and sufficient sodium hydroxide to maintain a pH of 11. Each UV light rack provided 75 watts per 400 mls of solution, applying 30.1 watts UV per gram of peroxide in solution.

[0054] The modified starch product made in the continuous hydroxide radical reactor produced clearer pastes when cooked and bright white gels as compared to hypochlorite oxidized starch having similar fluidity characteristics. Pastes made from the modified starch had a Brookfield viscosity at 20% solids and about 65.5°C (150°F) of about 20 to 25 centipoise. Also, the pastes showed acceptable viscosity stability when stored for 30 minutes at 50°C (122°F).

Example 2

[0055] Starch, modified by reaction with hydroxyl radicals, was jet cooked at neutral pH, 133.3°C (290 °F) and about 340 kilopascal (50 psi) backpressure. The paste has acceptable film characteristics when drawn down as a film or on paper, such as in surface size or coating applications.

Example 3

[0056] Lightly thinned hydroxyl radical treated starch was applied to corrugating adhesive as a carrier starch to increase adhesive cooked solids and provide carrier setback to create a tackier, stringier adhesive. The modified starch was cooked in a high shear mixer at about 37.8 °C (100 °F) with sufficient alkali to completely cook starch. Additional water,

000073

unmodified starch, and borax are added to complete the corrugating adhesive. The hydroxyl radical treated starch was typically 10-20% of the total starch in the adhesive. Alkali was added to sufficiently lower the gel temperature of the adhesive to below about 65.5 °C (150 °F), and borax was typically added at 50-100% of the dry caustic (in the form of sodium hydroxide) in the adhesive. The gel temperature refers to the uncooked or secondary portion of the adhesive which was suspended in the unmodified starch that acts as a carrier. The exact ingredients and proportions of ingredients in corrugating adhesives vary by plant and desired handling properties.

Example 4

[0057] Hydroxyl radical treated starch was jet cooked at about 137.8 °C (280 °F) and about 207 kilopascal (30 psi) backpressure. The cooked starch was mixed with a surfactant (VS100 from Magrabar Chemical Corporation, Morton Grove, Illinois, USA) in an amount of about 0.5% by weight of the components in the paste. The resulting paste cools to an opaque white gel and has stable viscosity over several days storage. This paste may be incorporated with preservatives and as an active ingredient for lotion formulations.

Example 5

[0058] A 41% solids starch and water slurry was circulated through a PhotoCat reactor (PURIFICS® ES, London, Ontario, Canada) fitted with eight 75 watt UV bulbs in separate reaction tubes at the rate of 15 gpm. 1.26% peroxide db /starch was added to the slurry with sufficient 4% NaOH to maintain a pH of 11 during the reaction. Each reaction tube exposed 400mls of slurry at a ratio of 30.6 watts/g peroxide in solution. Temperature was held at 30°C with a water cooled jacket. Reaction was allowed to proceed for 125 min but samples were taken at 20, 40, 60, 95, and 125 min. The level of oxidants in the slurry at 0 min and 125 min were tested with a peroxide dipstick and found to show insignificant change in oxidants during the course of the reaction. Product samples were dewatered and dried in an air oven at 40°C. Fluidity was measured for each sample and is summarized in Table 1. The equivalent Brookfield viscosity was estimated for each fluidity value based on experimental data, which correlate fluidity to Brookfield viscosity at 5% solids and 35°C for starches pasted at 95°C for 15 minutes (presented in Figure 1). Fluidity was measured by the CPC-SMA method known in the art and described in Example 11. Brookfield data represents modified starches pasted at 5% solids in a Brookfield RVT viscometer with SSB sample adaptor, 8 mL of starch at 5% solids and pH 7, pasting at 95°C in the SSB, followed by

005774

cooling to the measurement temperature of 35°C. Fluidity and Brookfield data show that the viscosity of the modified starch decreased significantly with time. After 125 min of reaction, the carboxyl content of the product was 0.15%. For reference, untreated corn starch has a fluidity of 0 and viscosity of 500 cps under the Brookfield conditions.

TABLE 1

Reaction time	Fluidity	Brookfield CPS equivalent 5% 35°C
20 min	20	240
40 min	54.4	80
60 min	64.3	50
95 min	76.4	20
125 min	80.5	15

Example 6

[0059] Low pH, low peroxide and high UV dosage: - A 38% solids starch slurry was circulated through the PhotoCat reactor at the rate of 15 gpms with 0.52% peroxide db/starch was added to the slurry with sufficient 4% NaOH to maintain a pH of 7 during the course of the reaction. Temperature was held at 30°C using a water cooled jacket. Reaction was allowed to proceed for 30 min. Resultant starch product was dewatered and dried at 40°C. Fluidity of the dried sample was 12, with a Brookfield viscosity equivalent of 210 cps for a 5% pasted solution at 35°C. The ratio of watt/g peroxide db in reaction tubes was 80.1.

Example 7

[0060] High pH, low peroxide and high UV dosage – A 38% solids starch slurry was circulated through the PhotoCat reactor at the rate of 15 gpms. 0.77% peroxide db/starch was added to the slurry with sufficient 4% NaOH to maintain a pH of 11.8 during the course of the reaction. Temperature was held at 30°C with a water cooled jacket. Reaction was allowed to proceed for 125 min. Modified starch product was dewatered and dried at 40°C. Fluidity of the dried sample was 64, with a Brookfield viscosity equivalent of 45 cps for a 5% pasted solution at 35°C. Carboxyl content of the modified product was 0.11%. The ratio of watt/g peroxide db in reaction tubes was 50.8.

000075

Example 8

[0061] Low pH, high peroxide and UV dosage – A 41% solids starch slurry was circulated through the PhotoCat reactor at the rate of 15 gpm. 1.26% peroxide db/starch was added to the slurry with sufficient 4% NaOH to maintain a pH of 8 during the course of the reaction. Temperature was held at 30°C with a water cooled jacket. Reaction proceeds for 125 min. Modified starch product was dewatered and dried at 40°C. Fluidity of the dried sample was 25, with a Brookfield viscosity equivalent of 240 cps for a 5% pasted solution at 35°C. Carboxyl content of the modified product was 0.05%. The ratio of watt/g peroxide db in reaction tubes was 30.6. Conditions were identical to Example 5 except for the pH, and resulting product was much higher in viscosity (lower in fluidity) than the 80.5 fluidity, 15 cps product made at pH 11.

Example 9

[0062] Extended reaction – A 38% solids starch slurry was circulated through the PhotoCat reactor at the rate of 15 gpm. 0.77% peroxide db/starch was added to the slurry with sufficient 4% NaOH to maintain a pH of 9.8 during the course of the reaction. Temperature was held at 30°C with a water cooled jacket. Reaction was allowed to proceed for 185 min, with an additional sample taken at 125 min. Modified starch product was dewatered and dried at 40°C. Fluidity was observed to be 70 for the 125 min sample and 75 for the 185 min sample. Brookfield viscosity equivalents were 40 and 25 cps respectively for a 5% pasted solution at 35°C. Carboxyl content of the products were 0.09 and 0.11%, respectively. Slurry even after 185 min continued to show residual oxidants, demonstrating that the reaction continues to proceed as long as catalytic amounts of peroxide and UV light are present. The ratio of watt/g peroxide db in reaction tubes was 50.1.

Example 10

[0063] No UV treatment – A 41% solids starch slurry was circulated through the PhotoCat reactor without any UV light at the rate of 15 gpm. 1.22% peroxide db/starch was added to the slurry with sufficient 4% NaOH to maintain a pH of 11 during the course of the reaction. Temperature was held at 30°C using a water cooled jacket. Reaction was allowed to proceed for 120 min. A peroxide dipstick showed no residual oxidants after 120 minutes. Modified starch product was dewatered and dried at 40°C. Fluidity of the dried sample was 2, with a Brookfield viscosity equivalent of 450 cps for a 5% pasted solution at 35°C. Carboxyl content of the modified product was 0.03%. The product material showed evidence of

000076

oxidation rather than hydroxyl radical modification due to the higher ratio of carboxyl to fluidity. Because UV light was not introduced, the peroxide reacted as an oxidant, rather than forming the continuous hydroxyl radicals, even though similar levels of peroxide to starch were applied as previous examples.

Example 11

[0064] SMA F60 is an internal standard method of analysis. The method is explained here for illustrative purposes. 5 grams of dried starch at a moisture level of about 10% are dispersed in 70 mls of water in a 300 ml tall form beaker. The slurry is stirred at 200 rpm while 30 mls of 3% sodium hydroxide solution is added, and stirred for exactly 3 minutes. The resulting paste is then held at 25°C for an additional 29.5 minutes. The paste is then poured into a calibrated fluidity funnel and at the 30 minute mark from when stirring was complete, allowed to drain into a graduated cylinder. The amount collected after 70 seconds is recorded and adjusted by any funnel calibration to determine the milliliters of fluidity.

Example 12

[0065] Insufficient UV light to peroxide ratio. A production run was made in the MobileCat reactor using 30% starch slurry at pH 11, 9.3% peroxide/starch and only 6.4 watts/g peroxide. Residual oxidants decreased significantly throughout the reaction as measured by peroxide test strips, and were consumed within 2 hours. Test results indicate at this lower UV light ratio, the continuous hydroxyl radical reaction will not proceed as the peroxide used as a catalyst is being consumed by the competing oxidation reaction.

* * * *

[0066] While certain embodiments have been illustrated and described, it should be understood that changes and modifications can be made therein in accordance with ordinary skill in the art without departing from the technology in its broader aspects, as defined in the following claims.

[0067] The embodiments, illustratively described herein, may suitably be practiced in the absence of any element or elements, limitation or limitations, not specifically disclosed herein. Thus, for example, the terms "comprising," "including," "containing," etc., shall be read expansively and without limitation. Additionally, the terms and expressions employed herein have been used as terms of description and not of limitation, and there is no intention

000077

in the use of such terms and expressions of excluding any equivalents of the features shown and described, or portions thereof, but it is recognized that various modifications are possible within the scope of the claimed technology. Additionally, the phrase "consisting essentially of" will be understood to include those elements specifically recited and those additional elements that do not materially affect the basic and novel characteristics of the claimed technology. The phrase "consisting of" excludes any element not specified.

[0068] The present disclosure is not to be limited in terms of the particular embodiments described in this application. Many modifications and variations can be made without departing from its spirit and scope, as will be apparent to those skilled in the art. Functionally equivalent methods and compositions within the scope of the disclosure, in addition to those enumerated herein, will be apparent to those skilled in the art from the foregoing descriptions. Such modifications and variations are intended to fall within the scope of the appended claims. The present disclosure is to be limited only by the terms of the appended claims, along with the full scope of equivalents to which such claims are entitled. It is to be understood that this disclosure is not limited to particular methods, reagents, compounds, compositions or biological systems, which can, of course, vary. It is also to be understood that the terminology used herein is for the purpose of describing particular embodiments only, and is not intended to be limiting.

[0069] All publications, patent applications, issued patents, and other documents referred to in this specification are herein incorporated by reference as if each individual publication, patent application, issued patent, or other document was specifically and individually indicated to be incorporated by reference in its entirety. Definitions that are contained in text incorporated by reference are excluded to the extent that they contradict definitions in this disclosure.

[0070] In addition, where features or aspects of the disclosure are described in terms of Markush groups, those skilled in the art will recognize that the disclosure is also thereby described in terms of any individual member or subgroup of members of the Markush group.

[0071] As will be understood by one skilled in the art, for any and all purposes, particularly in terms of providing a written description, all ranges disclosed herein also encompass any and all possible subranges and combinations of subranges thereof. Any listed range can be easily recognized as sufficiently describing and enabling the same range being broken down

006078

into at least equal halves, thirds, quarters, fifths, tenths, etc. As a non-limiting example, each range discussed herein can be readily broken down into a lower third, middle third and upper third, etc. As will also be understood by one skilled in the art, all language such as “up to,” “at least,” “greater than,” “less than,” and the like, include the number recited and refer to ranges which can be subsequently broken down into subranges as discussed above. Finally, as will be understood by one skilled in the art, a range includes each individual member.

[0072] While various aspects and embodiments have been disclosed herein, other aspects and embodiments will be apparent to those skilled in the art. The various aspects and embodiments disclosed herein are for purposes of illustration and are not intended to be limiting, with the true scope and spirit being indicated by the following claims.

000079

CLAIMS

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A method for modifying a carbohydrate comprising forming a carbohydrate slurry with a solvent and reacting the carbohydrate with hydroxyl radicals, wherein the hydroxyl radical is generated by the photolysis of peroxide in aqueous solution using UV light, and the ratio of UV light to peroxide is in the range of about 20-500 watts/g.
2. The method of claim 1, wherein the ratio of UV light to peroxide is in the range of about 30-200 watts/g.
3. The method of claim 1, wherein the solvent is water.
4. The method of claim 1, wherein the peroxide is selected from the group consisting of hydrogen peroxide, sodium peroxide, calcium peroxide and combinations thereof.
5. The method of claim 1, wherein the carbohydrate is selected from the group consisting of starch, a hydrocolloid and cellulose.
6. The method of claim 5, wherein the starch is a modified starch.
7. The method of claim 6, wherein the starch is cooked.
8. The method of claim 1, wherein the ratio of peroxide to carbohydrate is in the range of about 0.1 to 2.5 %wt/wt.
9. The method of claim 8, wherein the ratio of peroxide to carbohydrate is in the range of about 0.5 to 1.3 %wt/wt.
10. The method of claim 1, wherein the modifying takes place in a continuous hydroxyl radical reactor.
11. The method of claim 1, wherein the carbohydrate slurry has a percentage of solids from about 30% to about 50%.
12. The method of claim 1, wherein the pH of the slurry is maintained between 7 to 11.
13. The method of claim 12, wherein the pH is maintained by the addition of an alkali to the slurry prior to or during the reaction step.

14. The method of claim 13, wherein the alkali is an alkali metal hydroxide.
15. The method of claim 14, wherein the alkali metal hydroxide is selected from the group consisting of sodium hydroxide, potassium hydroxide and combinations thereof.
16. The method of claim 1, comprising the additional step of a derivation reaction.
17. The method of claim 16, wherein the derivation reaction is selected from the group consisting of cationization, esterification, etherification, phosphorylation, carboxymethylation and crosslinking.
18. The method of claim 1, comprising the additional step of using a catalyst during the hydroxyl radical reaction.
19. The method of claim 18, wherein the catalyst is titanium dioxide.
20. A modified carbohydrate made by the process of claim 1.

000081

REIVINDICACIONES

1. Un método para modificar un carbohidrato que comprende formar una suspensión de carbohidrato con un solvente y hacer reaccionar al carbohidrato con radicales hidroxilo, en donde el radical hidroxilo se genera mediante la fotólisis de peróxido en solución acuosa utilizando luz UV y la proporción de luz UV a peróxido está en un rango de aproximadamente 20-500 vatios/g.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la proporción de luz UV a peróxido está en el rango de aproximadamente 30-200 vatios/g.
3. El método de la reivindicación 1, en donde el disolvente es agua.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el peróxido se selecciona del grupo que consiste de peróxido de hidrógeno, peróxido de sodio, peróxido de calcio y combinaciones de los mismos.
5. El método de la reivindicación 1, en donde el carbohidrato se selecciona del grupo que consiste de almidón, hidrocoloide y celulosa.
6. El método de la reivindicación 5, en donde el almidón es un almidón modificado.

000182

7. El método de la reivindicación 6, en donde se cocina el almidón.
- 5 8. El método de la reivindicación 1, en donde la proporción de peróxido a carbohidrato está en el rango de aproximadamente 0.1 a 2.5% p/p.
- 10 9. El método de la reivindicación 8, en donde la proporción de peróxido a carbohidrato está en el rango de aproximadamente 0.5 a 1.3% p/p.
- 15 10. El método de la reivindicación 1, en donde la modificación tiene lugar en un reactor continuo de radical hidroxilo.
11. El método de de la reivindicación 1, en donde la suspensión de carbohidrato tiene un porcentaje de sólidos desde aproximadamente 30% a aproximadamente 50%.
- 20 12. El método de la reivindicación 1, en donde el pH de la suspensión se mantiene entre 7 a 11.
- 25 13. El método de la reivindicación 12, en donde el pH se mantiene mediante la adición de un álcali a la suspensión antes de o durante la etapa de reacción.
14. El método de la reivindicación 13, en donde el álcali es un hidróxido de metal alcalino.

15. El método de la reivindicación 14, en donde el hidróxido de metal alcalino se selecciona del grupo que consiste de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y combinaciones de los mismos.

16. El método de la reivindicación 1, que comprende la etapa adicional de una reacción de derivación.

17. El método de la reivindicación 16, en donde la reacción de derivación se selecciona del grupo que consiste de cationización, esterificación, eterificación, fosforilación, carboximetilación y reticulación.

18. El método de la reivindicación 1, que comprende la etapa adicional para la utilización de un catalizador durante la reacción del radical hidroxilo

19. El método de la reivindicación 18, en donde el catalizador es dióxido de titanio.

20. Un carbohidrato modificado hecho por el proceso de la reivindicación 1.

ABSTRACT

Disclosed herein are methods for modifying carbohydrates using hydroxyl radicals. The hydroxyl radicals may be formed by the photolysis of peroxide in aqueous solution using UV light. Also disclosed are compositions and products comprising carbohydrates modified by the process.

000785

DECLARATION AND POWER OF ATTORNEY

As a below named inventor, I HEREBY DECLARE:

THAT my residence, post office address, and citizenship are as stated below next to my name;

THAT I believe I am the original, first, and sole inventor (if only one inventor is named below) or an original, first, and joint inventor (if plural inventors are named below or in an attached Declaration) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled

**MODIFICATION OF CARBOHYDRATES USING CONTINUOUS GENERATION OF
HYDROXYL RADICALS**

(Attorney Docket No. 087734-0224)

the specification of which (check one)

 X is attached hereto.

 was filed on as United States Application Number or PCT
International Application Number.

THAT I do not know and do not believe that the same invention was ever known or used by others in the United States of America, or was patented or described in any printed publication in any country, before I (we) invented it;

THAT I do not know and do not believe that the same invention was patented or described in any printed publication in any country, or in public use or on sale in the United States of America, for more than one year prior to the filing date of this United States application;

THAT I do not know and do not believe that the same invention was first patented or made the subject of an inventor's certificate that issued in any country foreign to the United States of America before the filing date of this United States application if the foreign application was filed by me (us), or by my (our) legal representatives or assigns, more than twelve months (six months for design patents) prior to the filing date of this United States application;

THAT I have reviewed and understand the contents of the above-identified specification, including the claim(s), as amended by any amendment specifically referred to above;

THAT I believe that the above-identified specification contains a written description of the invention, and of the manner and process of making and using it, in such full, clear, concise,

000086

and exact terms as to enable any person skilled in the art to which it pertains, or with which it is most nearly connected, to make and use the invention, and sets forth the best mode contemplated by me of carrying out the invention; and

THAT I acknowledge the duty to disclose to the U.S. Patent and Trademark Office all information known to me to be material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56.

I HEREBY CLAIM foreign priority benefits under Title 35, United States Code §119(a)-(d) or § 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or §365(a) of any PCT international application which designated at least one country other than the United States of America, listed below and have also identified below any foreign application for patent or inventor's certificate or of any PCT international application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

Prior Foreign Application Number	Country	Foreign Filing Date	Priority Claimed?	Certified Copy Attached?

I HEREBY CLAIM the benefit under Title 35, United States Code § 119(e) of any United States provisional application(s) listed below.

U.S. Provisional Application Number	Filing Date

I HEREBY CLAIM the benefit under Title 35, United States Code, §120 of any United States application(s), or § 365(c) of any PCT international application designating the United States of America, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, § 112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, § 1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT international filing date of this application.

U.S. Parent Application Number	PCT Parent Application Number	Parent Filing Date	Parent Patent Number

I HEREBY APPOINT the registered attorneys and agents at Customer Number

000087

23524

to have full power to prosecute this application and any continuations, divisions, reissues, and reexaminations thereof, to receive the patent, and to transact all business in the United States Patent and Trademark Office connected therewith.

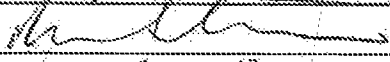
I request that all correspondence be directed to:

Jason R. Dinges
FOLEY & LARDNER LLP
Customer Number: 23524

Telephone: (608) 258-4341
Facsimile: (608) 258-4258

I UNDERSTAND AND AGREE THAT the foregoing attorneys and agents appointed by me to prosecute this application do not personally represent me or my legal interests, but instead represent the interests of the legal owner(s) of the invention described in this application.

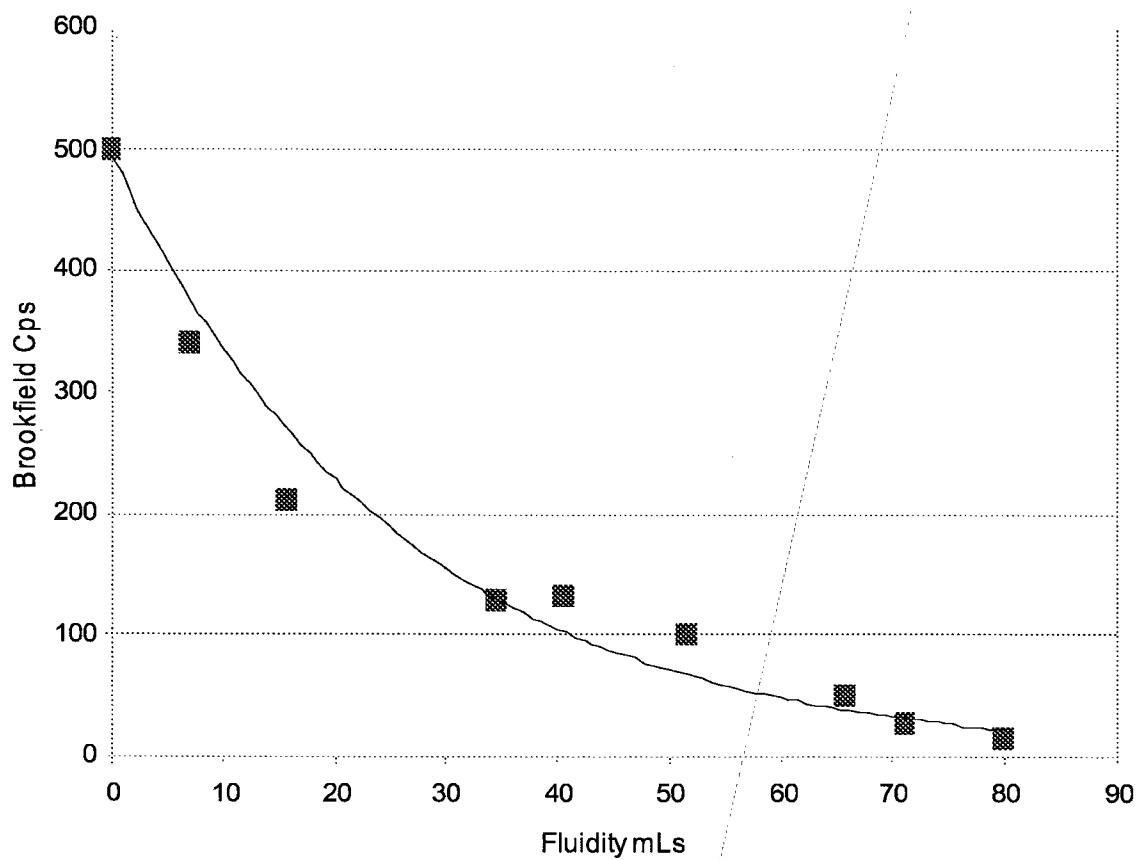
I FURTHER DECLARE THAT all statements made herein of my own knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Name of first inventor	Roman SKURATOWICZ
Residence	Hickory Hills, Illinois
Citizenship Country	US
Post Office Address	9113 Kopping Lane Hickory Hills, Illinois 60457
Inventor's signature	
Date	8-29-10

000088

FIG. 1

Fluidity vs Brookfield Cps 35C, 5%, pH 7



006029

Application Data Sheet

Application Information

Application Type::	Regular
Subject Matter::	Utility
Suggested classification::	
Suggested Group Art Unit::	
CD-ROM or CD-R?::	None
Computer Readable Form (CRF)?::	No
Title::	MODIFICATION OF CARBOHYDRATES USING CONTINUOUS GENERATION OF HYDROXYL RADICALS
Attorney Docket Number::	087734-0224
Request for Early Publication?::	No
Request for Non-Publication?::	No
Suggested Drawing Figure::	1
Total Drawing Sheets::	1
Small Entity?::	No
Petition included?::	No
Secrecy Order in Parent Appl.?::	No

Applicant Information

Applicant Authority Type::	Inventor
Primary Citizenship Country::	US
Status::	Full Capacity
Given Name::	Roman
Family Name::	SKURATOWICZ
City of Residence::	Hickory Hills
State or Province of Residence::	IL

087734-0224
94

Country of Residence:: US
Street of mailing address:: 9113 Kopping Lane
City of mailing address:: Hickory Hills
State or Province of mailing address:: IL
Postal or Zip Code of mailing address:: 60457

Correspondence Information

Correspondence Customer Number:: 23524
E-Mail address:: PTOMailMadison@foley.com

Representative Information

Representative Customer Number::	23524	
---	-------	--

Domestic Priority Information

Application::	Continuity Type::	Parent Application::	Parent Filing Date::

Foreign Priority Information

Country::	Application number::	Filing Date::	Priority Claimed::

Assignee Information

Assignee Name::

95



No. 11-107188- -00000-0000

Fecha: 2011-08-23 15:37:55 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 2 PATENTES Eve: 1 REGDEPOSITO
Act. 411 PRESENTACION Folios: 95

PATENTE DE INVENCION ☒

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art 33 Decisión 486/00

- ☒ Indicación que se solicita una patente.
- ☒ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☒ Descripción de la invención
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☒ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
- Completa ☒ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☐

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☐ Indicación que se solicita una PCT
- ☐ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
- Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas
- Completa ☐ Incompleta ☐

Bogotá D.C.,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ D' ALEMAN DILIA MARIA
Apoderado(a) y/o Representante de
CORN PRODUCTS INTERNATIONAL INC.

REFERENCIA	Radicación No.	11 107188
	Trámite	2
	Evento	1
	Actuación	430
	Oficio No.	1 484 2

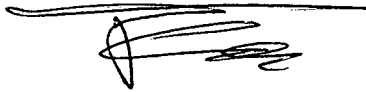
Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica que:

1. Debe allegar el poder otorgado al abogado que aparece en la solicitud como apoderado, con el lleno de los requisitos exigidos en el Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante.
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante, conforme a lo establecido por el artículo 26 literal k) de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina. Cuando se trate de documentos otorgados en el extranjero, estos deberán legalizarse de conformidad con lo dispuesto por los artículos 259 y 260 del Código de Procedimiento Civil. Cuando se trate de las declaraciones a que hace referencia la Regla 4.17 ii) del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes PCT., el alcance de las tales declaraciones se determinará según indiquen claramente una cesión de derechos del inventor al solicitante o su causante, de conformidad con lo dispuesto en el numeral 5.2.15 del Capítulo Quinto, Título X de la Circular Única de Superintendencia de Industria y Comercio.

En cumplimiento del artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos (2) meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Continúa en la página siguiente...

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.



JOSE LUIS SALAZAR LOPEZ
Director de Nuevas Creaciones (C)

22 SET. 2011

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha _____
adpa11