



156500

156500

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

a favor de la razón social holandesa: N.V. W.A.Scholten's
Chemische Fabrieken, residente en Groningen (Holanda) Ubbo
Emmuissingel 79, por: " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE
PRODUCTOS DE ALMIDON SECOS, SOLUBLES EN AGUA FRIA "-

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La solicitud de patente No.151.662 se relaciona con un
procedimiento para la obtención de productos secos, solubles
en agua fría y/o caliente de hidratos de carbono hinchables
respectivamente solubles en agua caliente, cuyos hidratos de
5 carbono pueden ser desleídos para formar una solución, un en-
grudo o una suspensión. Este procedimiento consiste en expo-
ner al proceso de hinchamiento del almidón una mezcla del
hidrato de carbono con un medio de esterificación y/o esteri-
ficación y, en caso dado, con una materia alcalina. Bajo
10 "proceso de hinchamiento del almidón" ha de entenderse un
tratamiento que consiste en que el hidrato de carbono mezclado
con una cantidad limitada de agua es calentado repentinamente
durante corto tiempo a una temperatura elevada situada, al
tratarse de hidratos de carbono engrudables, preferentemen-
15 te encima del punto de engrudamiento, siendo la masa prensada
para formar una capa delgada y secada al propio tiempo. Los
productos obtenidos según este procedimiento se componen to-



1 5 6 5 9 0

totalmente o en su mayor parte de éteres, ésteres o éteres-
ésteres mezclados de los hidratos de carbono correspondientes.

20 Ahora bien, este invento se refiere a la obtención de
productos de almidón secos, solubles en agua fría que aun
no contienen una cantidad esencial en éter o éster de almi-
dón, más cuyas soluciones en agua poseen la propiedad de pro-
ducir, preferentemente al ser calentadas moderadamente, éteres
25 respectivamente ésteres de almidón solubles en agua fría y/o
caliente. Este procedimiento estriba en mezclar almidón de
hinchamiento, un medio de eterificación y/o esterificación
así como en caso dado la cantidad de álcalis requerida res-
pectivamente deseada para conseguir la eterificación y/o
30 esterificación en ausencia de cantidades esenciales de agua.

Para la obtención de los productos de acuerdo con el
invento, se puede recurrir a medios de eterificación y/o
esterificación de la más diversa índole.

Los medios de eterificación más conocidos y empleados
35 con más frecuencia son los ésteres de alcoholes por ejemplo
con ácidos como ácido sulfúrico. En la eterificación con sub-
stancias de esta naturaleza, el ácido queda total o parcial-
mente libre y por tanto, al emplear aquellos, por lo general
es necesario añadir materias de reacción alcalina que com-
binan el ácido y/o transforman el almidón en almidón potási-
40 co más reactivo. Sin embargo, también se puede recurrir a
medios de eterificación que no desprenden ácido y que sin
adición cualquiera son capaces de provocar una eterificación
verbigracia del almidón de hinchamiento. No obstante, también
45 en este caso frecuentemente ofrece ventajas añadir materias
de reacción alcalina porque éstas aceleran catalíticamente
la reacción.

Como medios de eterificación entran en consideración



1 5 6 5 9 0

50 por ejemplo los cloruros ácidos de los correspondientes
ácidos orgánicos en cuyo empleo igualmente se añaden álcalis
al objeto de combinar el ácido clorhídrico formado durante
la reacción.

55 También es factible añadir al almidón de hinchamiento
diferentes medios de eterificación, medios de esterificación
o combinaciones de medios de eterificación y medios de este-
rificación.

60 El procedimiento puede ser ejecutado de la manera más
sencilla mezclando el almidón de hinchamiento, el medio de
eterificación y/o el medio de esterificación, y en caso dado
el álcali en ausencia de cantidades de agua esenciales. En
estas circunstancias, prácticamente no tiene lugar ninguna
eterificación o esterificación del almidón de hinchamiento
de modo que los componentes quedan conservados como tales
en la mezcla. En cambio, si esta última es disuelta en agua,
65 la eterificación respectivamente esterificación tiene lugar
principalmente cuando la solución es sometida a calentamien-
to. En este caso se obtienen soluciones en las cuales el al-
midón es total o parcialmente eterificado o esterificado,
mientras por el empleo práctico de estas soluciones, para
70 cuyo fin generalmente se las somete al secado, la eterifica-
ción y/o esterificación queda prácticamente terminada.

75 Según el invento, también se pueden obtener los produc-
tos de almidón en forma de dos preparados separados de los
cuales uno contiene el medio de eterificación y/o medio de
esterificación, y el otro la cantidad necesaria de álcali,
por ejemplo sosa, en estado seco, para producir la eterifi-
cación y/o esterificación. Estos productos se obtienen mez-
clando el almidón de hinchamiento con el medio de eterifi-
cación o medio de esterificación respectivamente con el ál-
80 cali en estado seco. Para la preparación de las soluciones



1 5 6 5 9 0

deseadas solo es preciso disolver los dos productos de almidón en la proporción apropiada.

85 En esta forma de ejecución del invento, el preparado primero puede ser obtenido, si fuese deseado, por adición del medio de esterificación y/o medio de esterificación antes o durante la preparación del almidón de hinchamiento. En el calentamiento durante el proceso del almidón de hinchamiento de la mezcla compuesta de almidón, agua y un medio de esterificación y/o medio de esterificación, que en la reacción desprende ácido, no tendrá lugar ninguna transformación esencial
90 cuando no hay presente ningún álcali.

Ló mismo, el preparado de almidón de hinchamiento alcalino puede ser obtenido en caso dado por adición del álcali antes o durante el proceso del almidón de hinchamiento.

95 Sin embargo, al disolver almidones de hinchamiento que solo contengan el medio de esterificación y/o esterificación, no es preciso añadir el álcali igualmente en forma de una mezcla seca de almidón de hinchamiento y álcali. Esto es que también se puede disolver el preparado de almidón de hinchamiento citado en primer término bajo adición de álcali como
100 tal, es decir por ejemplo en forma de una lejía más o menos concentrada.

Si fuese deseado, también se puede obtener un producto seco que contenga todos los componentes, mezclando el preparado de almidón de hinchamiento seco obtenido en presencia
105 del medio de esterificación y/o esterificación con la cantidad de álcali necesaria o deseada para provocar la esterificación y/o esterificación, verbigracia, sosa en ausencia de una cantidad de agua esencial. Un producto seco de esta clase igualmente puede ser conseguido añadiendo la cantidad de álcali
110 necesaria o deseada para la reacción antes del proceso del almidón de hinchamiento o durante el mismo, mezclando después



1 5 6 5 9 0

el preparado de álcali-almidón de hinchamiento seco con el medio de esterificación y/o esterificación.

115 Los preparados según el invento ofrecen ventajas esenciales, ya que el fabricante de almidones puede lanzarlos al mercado en forma seca de modo que a todo consumidor, incluso al inexperto, le resulta fácil sacar provecho de las ventajas en la aplicación de estos éteres de almidón respectivamente ésteres de almidón. Estas ventajas están en relación con el empleo de almidones de hinchamiento para la preparación de las mezclas secas arriba descritas que aun no contienen éter o éster alguno, de las cuales, sin embargo, se producen estos últimos durante su empleo. Resulta que almidones de hinchamiento son mucho más reactivos que, verbigracia, almidón nativo, de modo que la reacción transcurre a una temperatura esencialmente baja pudiendo trabajar con el empleo de menos medios de esterificación y/o esterificación. Por otra parte, los almidones de hinchamiento son solubles en agua fría. Ya 120 después de un calentamiento moderado, dichas soluciones producen los éteres respectivamente éteres deseados, de modo que las mismas pueden ser preparadas con comodidad inmediatamente antes de su empleo. 125 130

Los preparados de almidón de hinchamiento, según el invento, pueden contener medios de esterificación y/o esterificación, respectivamente combinaciones de estos de diversa naturaleza, siempre que la cantidad y género del reactivo, respectivamente de los reactivos empleados son de modo tal que una vez terminada la reacción, los productos obtenidos resulten ser solubles en agua. Esta cantidad puede variar 135 y depende igualmente de la naturaleza del reactivo respectivamente de los reactivos usados. Se pueden conseguir muy buenos resultados con cantidades tales del medio de esterifi- 140



1 5 6 5 9 0

145 ficación y/o esterificación que no resultan suficientes para una transformación completa. Principalmente se emplean reactivos monofuncionales; no obstante, también se puede recurrir a mezclas mono-, bi- o polifuncionales o incluso reactivos exclusivamente bi- o polifuncionales sobre todo cuando estos a la par de dos o más funciones reactivas, como por ejemplo átomos de halógeno, átomos epoxi oxigenados o análogos, contienen además uno o más grupos hidrófilos, especialmente grupos ionógenos, verbigracia grupos de ácido carboxílico o sulfonados. Para la obtención de los éteres y ésteres solubles que forman el objeto del invento, de dichos reactivos bi- y 150 polifuncionales solo debe invertirse una cantidad limitada, mientras en cuanto a los reactivos monofuncionales, por lo general se puede emplear una cantidad mayor.

Las soluciones de los preparados de almidón de hinchamiento obtenidas según este invento, pueden ser aplicadas a 160 diversos fines, verbigracia, como medio de apresto y encolado, medio para espesar en la impresión sobre papel y materias textiles, como cola para papel y medio de encolar y aglutinante para colores y toda clase de materiales granulados, fibrosos y pulverulentos. Al secarse las soluciones en estas 165 aplicaciones se forman pequeñas películas cuyas propiedades por lo general corresponden a las de las capas obtenidas en el empleo de los productos de almidón según la solicitud de patente No. 151.662.

El invento se explica a base de algunos ejemplos de ejecución. 170

EJEMPLO 1.-

Se mezclan íntimamente 500 g de un almidón de hinchamiento preparado del modo conocido de almidón de patatas, 58 g de sodio monocloracético y 80 g de hidróxido de bario



156590

175 cristalizado.

La mezcla seca puede ser convertida en una masa viscosa, removiendo con 2 - 3 partes de agua fría. Por calentamiento moderado de esta masa durante algún tiempo, se obtiene una solución de un éter de almidón listo para su uso inmediato.

180

EJEMPLO 2.-

Se mezcla íntimamente 1 kg de almidón de hinchamiento de patata con 316 g de sodio de ácido bromethansulfónico y 160 g de sosa anhidra.

185

El producto seco puede ser amasado con 2 - 4 partes de agua para formar una masa homogénea viscosa después de lo cual, mediante calentamiento de la mezcla de reacción se obtiene una solución de sodio de ácido de almidón etéreo.

EJEMPLO 3.-

190

Se procede de la manera descrita en el ejemplo 2; sin embargo, el sodio de ácido bromethansulfónico es añadido al almidón antes de que este haya sido transformado en almidón de hinchamiento.

EJEMPLO 4.-

195

a) Se calienta una suspensión de 1 kg de almidón de tapioca en 1,25 litros de agua hasta que se produzca el engrudamiento y se añaden lentamente bajo removido 189 g de sulfato dimetilico. Cuando después de una agitación corta el medio de eterificación ha quedado repartido en la pulpa, la masa obtenida es secada del modo usual propio para almidón de hinchamiento.

200

b) De la manera parecida como bajo a) se transforma en estado seco una pulpa de almidón alcalino obtenida por adición de 200 g de lejía de sosa cáustica al 30% a una suspensión de 1 kg de almidón de tapioca en 1 litro de agua de 40-50° C.

205

Se mezclan cantidades equivalentes de a) y b).



1 5 6 5 9 0

La mezcla puede ser disuelta bajo removido en 3 partes de agua hasta formar una masa espesa viscosa que al cabo de corto tiempo y preferentemente bajo calentamiento moderado produce un éter de almidón en estado diluido. La solución del producto de almidón debilmente metilado, obtenido de este modo, representa una masa transparente viscosa.

EJEMPLO 5.-

Se disuelven 700 g de sodio monocloroacético en 2 litros de agua y se suspenden en esta solución 2 kg de almidón de patatas. La solución se calienta hasta que se produzca el engrudamiento y se añaden bajo agitación 50 g de sulfato diclorometílico simétrico diluido con 50 cc de cloroformo. La mezcla se seca del modo usual para almidón de hinchamiento.

500 g del producto seco pueden ser mezclados bajo removido con 2 litros de agua, obteniéndose una masa viscosa. Después de una mezcla íntima con 180 g de lejía de sosa cáustica al 30% y preferentemente después de un calentamiento moderado, la citada masa produce un éter de almidón mezclado que por diluición con agua puede ser ajustado a la viscosidad deseada.

N O T A

Es objeto de esta patente de invención que se solicita "Procedimiento para la obtención de productos de almidón secos, solubles en agua fría", que se caracteriza y define por las reivindicaciones siguientes que constituyen su novedad y sobre las cuales ha de recaer la propiedad y explotación exclusiva:

1.- Procedimiento para la obtención de productos de almidón secos, solubles en agua fría, cuyas soluciones producen preferentemente bajo calentamiento moderado ésteres y/o éteres de almidón solubles en agua fría y/o caliente, caracteri-



1 5 6 5 9 0

zado porque se mezclan almidón de hinchamiento, un medio de esterificación y/o esterificación así como, en caso dado, la cantidad deseada respectivamente necesaria de álcali para
240 provocar la esterificación y/o esterificación en ausencia de cantidades de agua esenciales.

2.- Modificación del procedimiento según la reivindicación 1, caracterizada porque se añade o bien el medio de esterificación y/o esterificación o el álcali antes del proceso del almidón de hinchamiento o durante este último, mezclando el preparado del almidón de hinchamiento así obtenido con los demás componentes en ausencia de cantidades esenciales de agua.
245

3.- Procedimiento para la obtención de productos de almidón secos, solubles en agua fría, cuyas soluciones al añadir álcalis, preferentemente bajo calentamiento moderado, forman ésteres de almidón y/o ésteres de almidón solubles en agua fría y/o caliente, caracterizado porque se mezcla almidón de hinchamiento con un medio de esterificación y/o medio de esterificación en ausencia de cantidades de agua esenciales.
250
255

4.- Procedimiento para la obtención de productos de almidón secos, solubles en el agua fría, cuyas soluciones al añadir álcali forman ésteres de almidón y/o ésteres de almidón solubles en agua fría y/o caliente, caracterizado porque antes o después del proceso de almidón de hinchamiento se añade al almidón un medio de esterificación y/o esterificación.
260

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 - 4, caracterizado porque se preparan dos preparados de almidón de hinchamiento, de los cuales uno contiene el medio de esterificación y/o esterificación, y el otro el álcali.
265

6.- Procedimiento para la obtención de productos de al-



156590

midón secos, solubles en agua fría.

La presente memoria descriptiva consta de diez hojas
270 foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, a 31 de Marzo de 1942.

N.V. W.A. SCHOLTEN'S CHEMISCHE FABRIEKEN

p. a.

JAIME ISERN MIRALLES
P. P.