

181481

P - 6437

Case 237003.



22ENE.1948

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

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

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de BLATTMANN & CO., entidad suiza, establecida en
Waedenswil, Zurich, Suiza, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR PRODUCTOS DE
FÉCULA O ALMIDÓN QUE AL SECARSE SE VUELVEN
IMPERMEABLES".

- 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 - 0 -

5 El presente invento se refiere a un proce-
dimiento para obtener productos de conversión de almidón o
fécula impermeables, y más particularmente a la producción
de fécula absorbente de agua o parcialmente hidrolizada,
esto es, fécula soluble, fécula esponjable, dextrina o si-
milares, de productos de fécula absorbente de agua que se
hacen solubles y fuertemente resistentes al agua, esto es,



181481

VE. 1948

impermeables, cuando se secan desde un estado de dispersión o impregnación con agua.

5 Productos de conversión de fécula se hacen industrialmente en grandes cantidades en forma de pastas de fécula, colas vegetales, féculas solubles y derivados de las mismas, así como en forma de dextrinas y adhesivos de dextrina.

10 Todos estos productos pueden absorber agua o disolverse en ella, aunque se mantengan durante años en estado seco. En ciertos casos esta propiedad es deseable; a veces debe tolerarse en atención a otras ventajas; y en muchos casos no pueden usarse productos de fécula por causa de esta sensibilidad al agua, aunque sean favorables sus otras propiedades.

15 El enorme desarrollo de las industrias de tratamiento del papel, industrias de envases, industrias textiles e industrias de cajas de cartulina y de cartón, que son las principales consumidoras de productos de fécula, pide en medida creciente productos de esta clase que no absorban
20 agua ni se disuelvan en ella después de su aplicación práctica. Como consecuencia de estos y de la propiedad sensible al agua de los productos de fécula conocidos, se han tenido que usar en vez de ellos, para muchos fines, otras sustancias tales como resinas naturales y artificiales, derivados
25 de celulosa y similares. Aunque estas otras sustancias son insolubles en agua, muchas de ellas son de difícil manejo y muy caras, y en general requieren aparatos especiales para su aplicación o disolventes especiales para prepararlas.



1948

181481

Se ha intentado con anterioridad convertir productos de fécula en formas resistentes al agua, pero los métodos conocidos no han dado resultados satisfactorios. La resistencia al agua de estos productos debía obtenerse por medio de agentes químicos muy enérgicos, de manera que, o bien los materiales tratados con los productos resultaban también atacados o hasta destruidos, o bien los productos eran tan deficientes en cuanto a la resistencia al agua que no llenaban los requisitos necesarios. Además, el tiempo disponible para aplicar muchos de estos productos están limitado, o es tan complicada la forma de su aplicación, que su uso no resulta práctico.

El objeto del presente invento es evitar estas desventajas, lo cual se consigue gracias al descubrimiento de un procedimiento eficaz por el cual los productos de conversión de la fécula se convierten en formas estables absorbentes de agua, que pueden aplicarse de la manera corriente y hacerse impermeables secándolas en su estado aplicado.

Según el invento, una sustancia de fécula absorbente de agua, tal como fécula esponjable, fécula soluble, dextrina o un producto de conversión de fécula similar, compuesto de maíz, patata, tapioca, arroz, trigo, cazabe, u otra fécula, se somete primero a una condensación preliminar con un aldehído, al paso que la sustancia feculenta se dispersa en un medio acuoso o se impregna del mismo, para formar una solución, suspensión o pasta acuosa. La condensación preliminar se limita a una medida menos que suficiente para



endurecer el producto, que forma un producto de condensación parcial de fécula-aldehído, estable y absorbente de agua, en el cual la sustancia feculenta se encuentra en un estado preliminar de concentración que combina débilmente el aldehído con el cual, sin embargo, puede condensarse más. Este producto continúa siendo estable y absorbente de agua durante semanas, y hasta meses o más tiempo. Sin embargo, cuando se desea usarlo, se vuelve duro e impermeable sin más que aplicarlo y secarlo en presencia de un aldehído y un catalizador de condensación de aldehído.

En el periodo final de desecación en presencia de un catalizador y aldehído libre, la sustancia feculenta sufre una ulterior condensación con el aldehído cuando el agua presente se pierde o expulsa, de manera que el producto de condensación preliminar de fécula-aldehído formado en el primer periodo sufre ulterior condensación o crecimiento molecular, y finalmente queda lo bastante condensado con aldehído para ser insoluble y resistente al agua, siendo expulsado cualquier exceso de aldehído entonces presente. Lo que primero era una forma de la sustancia feculenta absorbente de agua se vuelve, por la desecación, en una forma impermeable en el uso. En esta forma final el producto tiene extraordinaria resistencia al agua y no se disuelve ni desintegra ni aún en agua hirviendo o en aceites o disolventes comunes.

La desecación y condensación final hasta un estado impermeable se acelera calentando el material, pero puede producirse en algunas realizaciones a la temperatura



1948

181481

ordinaria de la habitación. Se prefiere secar a temperaturas elevadas entre unos 70 y unos 140°C.

5 La condensación preliminar puede realizarse haciendo reaccionar la sustancia feculenta originaria con un aldehído en un medio acuoso, bien a temperatura elevada durante un periodo limitado, bien a la temperatura ambiente en un periodo relativamente más largo. El calentamiento acelera la condensación de fécula-aldehído, pero, cuando se emplea el mismo, la temperatura no debe exceder de 100°C.

10 La condensación preliminar a la temperatura ambiente es a veces la práctica preferida, particularmente cuando el catalizador requerido para la condensación final en la desecación está presente también durante el periodo de condensación preliminar.

15 Además la condensación preliminar puede realizarse con ventaja en un agente alcalino o ligeramente tal, especialmente cuando se realiza a temperatura elevada o cuando se ha añadido ya a la masa de reacción un catalizador de reacción ácida. Para este objeto el agente acuoso
20 de condensación puede ser una solución de una base suave, por ejemplo, hidróxido amónico, o de cualquier combinación o sal de reacción suavemente alcalina, como se usa en las condensaciones alcalinas de urea-formaldehído. Se ha comprobado además que puede obtenerse una estabilización en
25 extremo eficaz de la condensación preliminar de fécula-aldehído, junto con propiedades ventajosas para el uso del producto, empleando, como medio de condensación alcalino, una solución de un borato, tal como bórax.



1948

El producto de la condensación preliminar puede obtenerse en la forma de una masa acuosa suave (solución, sus-
suspensión o pasta) que puede diluirse con agua o concentrarse por evaporación si se desea, y a la cual sólo se necesi-
5 ta añadir el catalizador, o éste y otra cantidad de aldehído, para prepararla para el uso. Cuando todo el aldehído necesario para la condensación por la sustancia feculenta está presente en el período de condensación preliminar, no es preciso añadir más, aldehído antes de la final desecación y en-
10 durescimiento de la masa de reacción. En todo caso, el producto se puede aplicar de la manera ordinaria y para los usos corrientes de su sustancia feculenta básica, pero al secarlo en la forma habitual, adquiere la necesaria propiedad de resistencia al agua. Así puede servir para muchos fines para
15 los cuales no eran adecuados hasta ahora los productos de fécula.

Además, se ha comprobado que la masa de reacción de la condensación preliminar puede secarse para obtener el producto como un sólido o polvo seco absorbente de
20 agua, que con un catalizador o un catalizador y un aldehído o una sustancia que lo desprenda puede mezclarse en formas secas para ofrecer una composición completamente seca. Esta composición puede usarse para obtener productos de fécula impermeables, sin más que mezclarla con agua y aplicarla
25 como se desea, y luego secarla.

En realizaciones especialmente importantes del invento se ha comprobado también que la desecación del producto en el primer período puede realizarse concurrente-

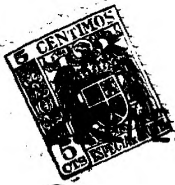


181481

mente con la condensación preliminar que da este producto, de manera que se obtiene un producto en forma seca o en polvo directamente del primer periodo del procedimiento. Por ejemplo la sustancia seca puede dispersarse en una solución alcalina de un aldehído y luego tratarse y secarse simultáneamente a la manera como se hace fécula esponjable o en pasta, por ejemplo, en un secador de tambor o de otro modo.

Además el invento puede practicarse del modo últimamente mencionado con el uso directo de fécula bruta como material de partida, en vez del producto de conversión de fécula absorbente de agua. En esta práctica el calentamiento de la fécula bruta en el agente acuoso sirve primero para hacer absorbente de agua la sustancia de fécula, como una fécula esponjable o soluble en agua fría, con lo cual tienen lugar la condensación preliminar de fécula-aldehído y luego la dessecación; y como el total calentamiento en presencia de agua libre tiene sólo breve duración, y el catalizador para la condensación final no está aún presente, sólo se produce una condensación parcial de fécula-aldehído.

Los productos de fécula-aldehído parcialmente condensados, formados en el primer periodo de este procedimiento pueden endurecerse en el periodo de secación final mediante sólo un grado relativamente pequeño o suave de activación catalítico, y el catalizador empleado puede ser cualquiera de las sustancias conocidas útiles como catalizadores o endurecedores en condensaciones



181481

1948

de fenol-aldehído o urea-formaldehído. Estas sustancias se llaman aquí catalizadores de "condensación de aldehído".

Entre ellas pueden seleccionarse muchas que son inofensivas tanto para los productos de fécula como para los materiales tratados con ellos. Como sólo se necesita un catalizador suave, se prefiere usar sales u otros catalizadores de reacción suavemente ácida o suavemente alcalina, más bien que usar ácidos o bases fuertes.

Además el catalizador puede también incorporarse al producto de condensación preliminar mucho tiempo antes de su aplicación, y secarlo mientras se usa, considerando que la desecación y la activación catalítica juntas determinan la condensación final de fécula-aldehído. Así, el catalizador puede añadirse a la forma previamente seca del producto preliminar, como arriba se describe, o puede estar presente en el agente de reacción empleado para la condensación preliminar cuando el producto no se ha de secar antes de aplicarlo, y secarse hasta forma impermeable en el uso.

El presente procedimiento puede practicarse usando cualquiera de los aldehídos empleados en las condensaciones de fenol-aldehído y urea-aldehído. Los más adecuados son los aldehídos de baja molécula tales como formaldehído, glioxal o similares, o derivados de aldehído tales como paraformaldehído.

Para obtener propiedades especiales en los productos de este procedimiento, tales como mayor flexibilidad o blandura, dureza pronunciada o mayor resistencia a las influencias químicas y físicas, la condensación de fécu-



1948

1 8 1 4 8 1

la-aldehído puede realizarse en presencia y con la condensación de otras sustancias reactivas. Entre estas sustancias figuran alcoholes, tales como alcoholes monohídricos o con preferencia polihídricos o sus derivados, por ejemplo metanol, glicol, glicol etilénico o éteres o éteres de glicoles, y combinaciones de ácido carbámico o tiocarbámico, por ejemplo, urea, metilolurea, dimetilolurea u otros productos de reacción de carbamida-aldehído solubles en agua; y combinaciones de ácido cianúrico y similares, por ejemplo melamina, dimetanol-melamina u otros productos de reacción solubles en agua de combinaciones de ácido cianúrico, tales como melamina, y aldehídos tales como formaldehído. Cualquiera de estas sustancias puede estar presente en el medio acuoso para la reacción con el producto de condensación de fécula-aldehído parcialmente condensado formado en el primer período del procedimiento, o puede añadirse a este producto en forma seca u otra antes de secarse en el período de condensación final. Debe entenderse que en casos de adiciones de tales sustancias en formas reactivas de aldehído que no han reaccionado o sólo han reaccionado en parte con aldehídos, debe emplearse bastante aldehído en exceso de la cantidad requerida para efectuar la condensación de fécula-aldehído, con el fin de saturar la reactividad de la sustancia añadida para aldehído. A no ser que se haga esto, la masa reaccionada será deficiente en cuanto a las propiedades impermeables deseadas.

El presente invento se comprenderá mejor por los siguientes ejemplos de detalle, que deben interpretarse como ilustrativos y no como restrictivos de la finalidad del



181481

E. 1948

invento.

Ejemplo 1.

10 kg de fécula soluble se mezclan con una
solución de 4 litros de formaldehído y 500 gramos de bórax
5 en 30 litros de agua y la suspensión se calienta en un auto-
clave a 80° C durante 20 minutos. La masa de reacción es una
cola líquida que contiene la sustancia feculenta como produ-
to de condensación de fécula-aldehído parcialmente condensado
absorbente de agua. Se enfría, y puede almacenarse o expedir-
10 se como producto líquido estable. Siempre que se desea usarlo,
se añade a la masa una solución de 200 g. de sulfato amónico
en 1,5 l. de formaldehído, y luego se aplica en la forma or-
dinaria como cola de fécula, acabado o apresto. Al secarse,
por ejemplo, a 120° C, el producto se vuelve impermeable..

15

Ejemplo 2.

70 g. de dextrina se agitan y disuelven en
un autoclave calentado a 78° C, con una solución de 45 l. de
formaldehído, 5 kg. de bórax, 3 litros de glicol etilénico y
0,3 kg. de cloruro amónico en 70 l. de agua. A la solución
20 resultante se añaden 7 kg. de urea y la masa se somete luego
a condensación preliminar calentándola durante treinta minutos
en un autoclave a 78° C. Después de enfriar, y después de al-
macenaje o expedición como arriba se dice, si se desea, se
añaden a la masa 10 l. de formaldehído y se seca a 105° C
25 para dar el producto de fécula en forma impermeable.

Ejemplo 3.

10 kg. de fécula soluble se mezclan con 30 l.
de agua en la que se han disuelto 500 g. de sulfato aluminico,



1948

181481

y la mezcla se calienta a 80° C. La solución de fécula resultante se enfría a la temperatura ambiente, y luego se añaden 3 l. de glicoxal que se mezclan con la solución durante 60 minutos. Así se obtiene un producto de condensación preliminar en forma de una cola líquida en la cual el producto continúa siendo absorbente de agua y estable durante semanas, volviéndose impermeable al secarse cuando se usa. Basta secar a la temperatura ambiente.

Ejemplo 4.

Se sigue el procedimiento descrito en el ejemplo 3, salvo que se incorporan 500 g. de bórax a la mezcla de fécula preliminar, como retardador de condensación o agente estabilizador, en lugar de emplear sulfato aluminico como en este periodo del ejemplo 3; y salvo también que antes de aplicar y secar el producto de condensación preliminar, se le incorpora una solución de 700 g. de sulfato de aluminio en 5 l. de agua, para que sirva como catalizador en la condensación final cuando se seca el producto. El producto de condensación preliminar así obtenido antes de la adición del catalizador tiene asegurada la estabilidad y dispersabilidad con agua durante períodos en extremo largos, de meses o más. Aun después de la edición del catalizador el producto continúa estable durante días o aun semanas en condiciones ordinarias, pero queda completamente condensado e impermeable al secarse.

Ejemplo 5.

10 kg. de fécula bruta se mezclan con una solución de 0,7 kg. de paraformaldehído en 20 l. de agua, a los cuales se han añadido 200 cm³ de hidróxido amónico al



131481

E. 1948

38%. La suspensión se seca en un tambor caliente a la manera de la fabricación de fécula esponjable o en pasta, y se obtiene del secador un sólido finamente dividido, en el cual la sustancia feculenta se ha convertido a una forma absorbente de agua y además se ha condensado parcialmente con el aldehído presente. Este producto seco se mezcla con 0,7 kg. de sulfato aluminico seco y 0,2 kg. de paraformaldehído seco, y la composición mixta resultante está pronta para incorporarla a agua cuando se va a usar. Se parece a la fécula esponjable o en pasta y puede disponerse en suspensiones o en pasta y aplicarse de manera similar para fines análogos. Sin embargo, en contraste con las féculas usuales de esta naturaleza, se vuelve fuertemente impermeable al secarse desde un estado impregnado de agua. Las propiedades de desecación y de impermeabilidad se desarrollan rápidamente a 120° C, pero pueden producirse a temperaturas más altas o más bajas si se desean periodos de desecación más cortos o más largos.

Ejemplo 6.

El procedimiento y los productos del ejemplo 5 se modifican para obtener revestimientos, acabados o aprestos más lustrosos y duros del producto de fécula final, añadiendo 0,8 kg. de dimetilolurea (producto de condensación de urea-formaldehído soluble en agua) a la mezcla seca formada después de la condensación preliminar; o añadiendo similarmente una cantidad de producto de condensación de melamina-formaldehído soluble en agua, tal como dimetilol-malamina.



181481

1948

Ejemplo 7.

1,4 kg. de fécula soluble (en agua caliente) y 0,7 kg. de sulfato de aluminio se dispersan en 2,8 l. de agua y luego se seca en un tambor caliente a la manera del ejemplo 5. Se obtiene una composición de fécula-catalizador soluble en agua fría, y en forma de polvo, y esta composición se usa como catalizador en casos como los mencionados en los ejemplos 5 y 6 en vez de incorporar el catalizador bruto directamente a la mezcla seca de dichos ejemplos. De este modo la sal catalítica se incorpora en la mezcla en estado neutro de absorción o dispersión con la sustancia de fécula añadida, y así el producto de condensación preliminar en la mezcla seca se protege contra el endurecimiento por haberse completado inadvertidamente su condensación, lo cual en otro caso podría ocurrir por razón de su propiedad absorbente de agua después de exponerlo a condiciones húmedas de manejo o almacenaje antes del uso.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Suiza el 12 de septiembre de 1946, bajo el nº 15344, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:



181481

E. 1948

5 1º. - Un procedimiento para la preparación de productos de fécula o almidón que al secarse se vuelven impermeables, caracterizado porque un producto de esta clase, que es soluble o esponjable en agua se somete a condensación preliminar con un aldehído o sustancia que le rinde para formar un producto soluble o esponjable en agua, y que al secarse se convierte en impermeable, con preferencia al calor en presencia de un aldehído y un catalizador.

10 2º. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque la desecación se realiza al calor a temperatura de hasta 140°C.

3º. - Un procedimiento según se reivindica en los puntos 1º o 2º, caracterizado porque la condensación preliminar se efectúa en un medio alcalino.

15 4º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 3º, caracterizado porque la condensación preliminar se realiza en presencia de un catalizador.

20 5º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque la condensación de fécula-aldehído se realiza en presencia de un alcohol monovalente.

25 6º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque la condensación de fécula-aldehído se realiza en presencia de un alcohol polivalente.

7º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque



1948

la condensación de fécula-aldehído se realiza en presencia de una combinación alcohólica.

8º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque la condensación de fécula-aldehído se realiza en presencia de un fenol.

9º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque la condensación de fécula-aldehído se realiza en presencia de una combinación de fenol.

10º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque la condensación de fécula aldehído se realiza en presencia de una combinación de ácido carbámico o tiocarbámico.

11º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque la condensación de fécula-aldehído se realiza en presencia de una combinación de ácido cianúrico.

12º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque la condensación de fécula-aldehído se realiza en presencia de un producto de condensación soluble en agua de un aldehído y una combinación de ácido carbámico (mono-odi-metilol-urea).

13º. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1º a 4º, caracterizado porque la condensación de fécula-aldehído se realiza en presencia de un producto de condensación soluble en agua de un aldehído



181481

E. 1948

y una combinación de ácido cianúrico (mono-*o*-di-metilol-melamina).

5 14^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque el producto de condensación preliminar se seca en presencia de una sustancia que produce aldehído en vez de un aldehído.

10 15^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o a 14^o, caracterizado porque la condensación preliminar se realiza por calentamiento durante un periodo limitado a temperatura de hasta 100°C.

16^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o a 15^o, caracterizado porque la condensación preliminar se realiza en presencia de un borato, por ejemplo bórax.

15 17^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o a 16^o, caracterizado porque el producto de condensación preliminar contiene aldehído libre o lo desprende, o contiene una sustancia que los desprende, aldehído que se condensa con el producto de fécula después de secar dicho producto en presencia del catalizador.

20

25 18^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 1^o a 16^o, caracterizado porque el producto de condensación fécula-aldehído preliminar se seca se mezcla con una sustancia seca que desprende aldehído y con un catalizador seco, y el producto así obtenido se endurece, después de disolución o dispersión con agua, secándolo en la forma conocida.



E. 1948

19^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores caracterizado porque el producto de condensación preliminar se seca en concurrencia con la condensación preliminar y luego se mezcla con un catalizador seco, o con un catalizador seco y un aldehído seco o sustancia que lo desprenda, y la composición así obtenida se endurece, después de la disolución o dispersión con agua, secándola en la forma conocida.

20^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se emplea fécula bruta en el comienzo en vez de un producto de conversión de fécula absorbente de agua y se calienta en presencia de agua y de un aldehído de manera que la resistencia de la fécula se convierte en una forma absorbente de agua y concurrentemente se somete a la condensación preliminar.

21^o. - Un procedimiento según se reivindica en el punto 20^o, caracterizado porque en la misma operación de calentamiento, la sustancia feculenta de la fécula bruta concurrentemente: 1^o se hace absorbente de agua; 2^o se somete a condensación preliminar con el aldehído y 3^o se seca hasta una forma sólida absorbente de agua.

22^o. - Un procedimiento según se reivindica en cualquiera de los puntos 18^o, 19^o o 21^o, caracterizado porque una composición previamente formada de un producto de fécula y un catalizador se añaden al producto de condensación preliminar seco antes de la desecación para la condensación final.

23^o. - Un procedimiento según se reivindica

181481



5 ca en cualquiera de los puntos 18^a, 19^a, 21^a o 22^a, caracterizado porque una fécula-aldehído virtualmente seca que desprende aldehído se añade al producto de condensación preliminar seco antes de la desecación para la condensación final.

24^a. - Un procedimiento para preparar productos de fécula o almidón que al secarse se vuelven impermeables.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 22 ENE. 1948

P. A.

Alberto de Elhauru

Prof. P. A.