

233 547

2 33547

JE.



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

a favor de

BLATTMANN & CO., de nacionalidad suiza, domiciliada en
WADENSWIL (Suiza) Seefahrtsstrasse, 201 - - - - -

por:

"Procedimiento para la obtención de derivados del al-
midón".

=====:::=====

M e m o r i a d e s c r i p t i v a .

Las patentes suizas 256.502 y 259.428 se refie-
ren a procedimientos para el tratamiento de almidón im-
pregnado de materias que lo degradan, según los cuales
el almidón impregnado de esta manera se somete en vacío
a un proceso químico con deshidratación continua y lue-



233547

go, sin contacto con oxidantes se somete a un proceso térmico de descomposición o degradación.

Es ya también conocida la práctica de esterificar o esterificar los carbohidratos y luego degradar los éteres o ésteres obtenidos.

Se ha comprobado ahora que, según el principio del procedimiento citado, es posible obtener nuevos productos de degradación de los productos de condensación de los carbohidratos polímeros pulverulentos si, en lugar del proceso químico descrito en las patentes citadas, se somete los carbohidratos a otra reacción, tal como una esterificación (por ejemplo formación de acetal) o una esterificación, en vacío y con reducción continua del contenido acuoso.

Constituye, pues, el objeto de esta patente, un procedimiento de fabricación de productos de degradación de carbohidratos polímeros esterificados o esterificados, que se caracteriza porque se mezclan carbohidratos polímeros en polvo con sustancias esterificantes o esterificantes, y se someten en vacío a una eliminación continua de agua, hasta que el material reactivo no ceda ya más agua, o por lo menos se lleva la reducción del contenido acuoso hasta el punto de que en el tratamiento térmico subsiguiente no se forme engrudo; después, excluyendo oxígeno, se someten a un proceso de degradación, y se enfrían asimismo al abrigo de oxígeno.

Cuando el material reaccionante no contiene ya prácticamente agua, los esterificantes o esterificantes que aún subsisten en la masa se pueden inactivar, si se quiere. El proceso térmico de degradación se puede realizar, por ejemplo, en vacío, en presencia de medios no

233 547



oxidantes, o en una atmósfera inerte, igual que la refrigeración.

5 Como materia prima interesa en primer lugar almidón natural en polvo, en estado seco o húmedo, y también almidones ligeramente degradados, o sea, por ejemplo, tratados químicamente con ácido sulfuroso, bioquímicamente con fermentos, físicamente por ultrasonido, mecánicamente por trituración o molturación, o por métodos radiactivos, o bien sometidos de antemano a varias de
10 estos agentes.

El contenido en agua de los carbohidratos en polvo utilizados puede variar dentro de amplios límites. Cuando se emplea almidón natural o ligeramente degradado como materia prima, puede ser almidón ya desecado, o sea
15 con menos humedad del corriente en el comercio, o almidón húmedo, tal como sale de los filtros-prensas, filtros aspirantes, etc., en forma desmenuzable.

La eterificación o esterificación se puede efectuar en presencia de catalizadores. En general, no puede evitarse que al mismo tiempo se desarrolle una hidrólisis más o menos intensa.
20

En su caso, el almidón se puede impregnar también con lejía alcohólica de sosa, y luego, preferiblemente después de la transformación homogénea del almidón, condensarlo con un eterificante, como ácido cloroacético, óxido de etileno, diazometano o acetalógenos, etc.
25

Este procedimiento tiene por un lado la ventaja de que el almidón se emplea en polvo comercial desecado o húmedo, y por otro, que es posible emplear reactivos en cantidad mucho menor que por los procedimientos
30



hasta ahora conocidos, en los que el almidón se hace reaccionar en suspensión, combinada en todo caso con la imbibición del almidón.

Es de suponer, con gran probabilidad, que la composición de los productos obtenidos por este procedimiento no difiere en el aspecto cualitativo de la composición de los productos conocidos que se fabrican de manera análoga, sinó que las propiedades nuevas que se indican provienen simplemente de la mayor regularidad de la estructura molecular.

También se conoce la práctica de tostar almidones con sales alcalinotérreas, formaldehído, etc. por el método corriente de dextrinización. Pero los productos resultantes adolecen del defecto de que, como las dextrinas producidas por procedimientos corrientes, presentan tonos de color oscuros, propiedades reductoras y descomposición heterogénea.

En el presente procedimiento, las reacciones se efectúan en condiciones de gran cuidado, excluyendo el oxígeno, con lo que es posible obtener productos claros nuevos, de propiedades reductoras mucho menores.

EJEMPLO 1.- Se mezclan 250 Kg. de fécula de mandioca (tapioca) con 1, 2 litros de solución de formaldehído (al 38%); seguidamente se añade el material reaccionante, en vacío, y se impregna con 140 g. de gas HCl. Luego se calienta la mezcla en vacío poco a poco hasta 110°C durante tres horas, y a continuación, manteniendo el vacío, se calienta a 145°C y se sostiene esta temperatura hasta alcanzar el grado de reacción conveniente, para enfriar después en vacío.

EJEMPLO 2.- Se mezclan 200 Kg. de fécula de maíz



con una mezcla de 10 Kg. de NaOH (36%Bé), disueltos en 20 litros de alcohol (al 96%), y 20 Kg. de ácido monocloroacético, disueltos en 25 litros de agua. Se calientan luego durante dos horas a 100°C, en vacío, en una autoclave con agitador. Después, el contenido se calienta en vacío a 125°C, y se mantiene a esta temperatura hasta que el material reaccionante alcance el grado de transformación apetecido. Por último, la masa se enfría en vacío.

10 EJEMPLO 3.- Se impregnan en vacío 200 kg. de fécula de patata desecada del comercio con 50 g. de HCl, y luego, calentando sucesivamente a 80°C durante hora y media, se someten a deshidratación parcial. Luego se mezcla la masa con 800 g. de paraformaldehído (trioximetileno industrial, $[HCHO]_x$), se sigue calentando en vacío hasta 3 a 4% de humedad remanente, y se substituye el vacío por atmósfera de nitrógeno. Después se calienta el material hasta unos 175°, y se mantiene a esta temperatura hasta alcanzar el grado de reacción que interese.

20 EJEMPLO 4.- Se impregnan 100 Kg. de almidón de trigo, con alrededor de 14% de humedad, y 1 Kg. de lejía de sosa industrial (al 30%, aproximadamente,) diluida con 2 litros de alcohol etílico, y se calientan durante una hora en vacío a unos 70°C, deshidratando continuamente; luego, el material reaccionante se mezcla con 600 c.c. de solución de glioxal al 30%, manteniendo el vacío, a 145°C, y se mantiene a esta temperatura hasta alcanzar el grado apetecido de transformación. Eventualmente, el producto final se puede neutralizar.

30 Se ha comprobado además que la eterificación o



5 esterificación se realiza de un modo especialmente rápido y homogéneo haciendo actuar sobre almidón o fécula esterificantes o esterificantes gaseosos, por ejemplo, formaldehído (acetalización). Para ello, se añaden al carbohidrato, por ejemplo, substancias que cedan formaldehído, en polvo o en soluciones, como polioximetileno o hexametilentetramina.

10 EJEMPLO 5.- Se mezclan bien 400 Kg. de fécula de patata seca del comercio, en polvo, con 760 g. de paraformaldehído, y luego se impregnan en vacío con 100 g. de HCl gaseoso. La mezcla se calienta poco a poco en vacío a 100°C durante dos horas y media, deshidratando continuamente (para eliminar prácticamente toda el agua se necesitarían unas cuatro horas), y luego se eleva la temperatura del contenido a 160°C, manteniendo el vacío. Al cabo de una hora a hora y media, el producto concentrado al 1:6 muestra un grado de condensación semejante al de los éteres de almidón producido del modo habitual, y el material reaccionante se deja enfriar en vacío.

20

N O T A

=====

Se reivindica como objeto de esta patente:

25 1) Procedimiento para la obtención de derivados del almidón caracterizado porque se mezclan carbohidratos polímeros en polvo con esterificantes o esterificantes, y se someten en vacío a deshidratación continua, que se prosigue, por lo menos, hasta que en la descomposición térmica subsiguiente no sobrevenga formación de engrudo ni de grumos; y luego, a cubierto de oxígeno, se desarrolla un proceso térmico de degradación y se enfría con exclusión de oxígeno.

30



- 2) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los carbohidratos en tratamiento se hacen reaccionar con eterificantes o esterificantes gaseosos.
- 5 3) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden a los carbohidratos sustancias en polvo que desprenden eterificantes o esterificantes gaseosos.
- 10 4) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añaden a los carbohidratos soluciones de sustancias que desprenden eterificantes o esterificantes gaseosos.
- 15 5) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la deshidratación se continúa hasta que el material reaccionante no contiene ya prácticamente agua.
- 20 6) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los eterificantes o esterificantes se agregan al almidón o fécula en vacío.
- 25 7) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los eterificantes o esterificantes se inactivan antes del proceso de degradación.
- 8) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque tanto el proceso térmico de degradación como el enfriamiento, se efectúan en vacío.
- 30 9) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el proceso térmico de degradación y el enfriamiento se realizan en presencia de medios no oxidantes.
- 10) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el proceso térmico de degradación

233 547

- 8 -



y el enfriamiento se efectúan en atmósfera inerte.

11) Procedimiento para la obtención de derivados del almidón.

Esta memoria consta de ocho páginas escritas por una sola cara.

5

BARCELONA, - 1 FEB. 1957

P. A.

JOSÉ M. BOLIBAR

P. A.

A large, stylized handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and vertical strokes.