

27 MAR. 1963

P - 23.808

GB, 6157/BB,5574

REHECHA 1

27



283521

283521

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de AMERICAN VISCOSE CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 1617 Pennsylvania Boulevard, Filadelfia, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE GRANULOS LIBREMENTE FLUYENTES APARENTEMENTE SECOS".

5 Esta invención se refiere a la protección o estabilización de sustancias químicas inestables, particularmente materiales oleosos. Más en particular se refiere a una mezcla de partículas de agregados de cristalitas de celulosa o de sus derivados, que tienen sorbida en ellos la sustancia inestable, estando formada la mezcla en una forma granular autosustentadora y estando recubierta con una envol-



283521

tura protectora.

5 Aunque se ha propuesto antes la protección de materia-
 les oleosos inestables dando como resultado la formación de
 productos en forma subdividida recubiertos de gel, el méto-
 do de preparar tales productos, especialmente en gran esca-
 la, es difícil y necesita un control exacto de la elección
 de materiales, pH y temperatura. Además, los productos están
 limitados a tamaños microscópicos. La presente invención su-
 pone sencillas operaciones de mezclado y secado, admite un
 control mejor y menos crítico, es realizable a la tempera-
 10 tura ambiente, es capaz de ser realizada en gran escala, y
 da como resultado un producto de tamaño conveniente que pue-
 de ser fácilmente manipulado, a saber, gránulos cuya mayor
 dimensión abarca desde una fracción de 1 mm a varios milí-
 15 metros.

La invención produce gránulos libremente fluyentes,
 aparentemente secos, constituidos cada uno de ellos por un
 núcleo unitario y una envoltura externa. El núcleo es una
 mezcla autosustentadora y conformada de partículas de agre-
 20 gados de cristalitas de celulosa, o de ciertos derivados
 de agregados de cristalitas de celulosa y una substancia
 química inestable, habiendo sido esta última sorbida sobre
 las partículas antes de dar forma a la mezcla. La conforma-
 ción de la mezcla se realiza mediante el empleo de algo de
 25 presión, aplicada preferiblemente por medio de un movimien-
 to de deslizamiento o de rodamiento. La cubierta es un re-
 cubrimiento sólido y delgado de un material formador de pe-
 lícula preferiblemente un coloide protector comestible. El
 núcleo autosustentador proporciona gránulos con caracterís-
 30 ticas de sequedad aparente y de libre fluencia, y la cu-

283521

27



bierta protege la substancia química inestable contra el deterioro o cambio, sin perjudicar aquellas características.

5 Considerando primeramente el método general de preparación de los gránulos, comprende mezclar partículas de los agregados de cristalitas de celulosa o de los derivados de los agregados, con la substancia química inestable, formar y conformar la mezcla resultante para formar gránulos auto-sustentadores, y aplicar, seguidamente, a los gránulos un
10 material formador de película para recubrirlos. después de esto, los gránulos recubiertos pueden ser o no secados, y se recuperan en una forma libremente fluyente y aparentemente seca.

15 El método comprende más especialmente y considerando ilustrativamente la invención en relación con la protección de un aceite inestable, mezclar los agregados de cristalitas de celulosa, o derivados de los agregados, y el aceite en un dispositivo mezclador en el que las partículas de la mezcla pueden ser sometidas a la acción de rodillos o prensadas
20 de manera deslizando contra superficies de curva cóncava, preferiblemente circular, tales como las paredes laterales de un recipiente mezclador redondo. Tal acción puede obtenerse convenientemente en un mezclador de tipo usual que tenga un agitador del tipo de paletas, que gira dentro de
25 un recipiente mezclador y que puede ser ajustablemente separado de las paredes del recipiente para proporcionar un pequeño espacio libre variable, de por ejemplo 0,1 a 4 ó 5 mm, entre las paredes y los bordes externos del agitador. Se entenderá que pueden utilizarse otros dispositivos adecuados.
30

283521

271



De acuerdo con un procedimiento preferido, el agua está presente en la mezcla en una cantidad de 45 a 75% en peso de la mezcla, preferiblemente de 55 a 65%, comprendiendo el resto los agregados, o ciertos derivados de los agregados, y el aceite. La mezcla puede comprender por ejemplo de 1 a 33% en peso del aceite, de 75 a 15% en peso de agua y de 25 a 55% en peso de los agregados o derivados de los agregados, siendo la suma de aceite y agua superior a 45%, abarcando preferiblemente desde 45 hasta 75% en peso de la mezcla. También es posible, pero no preferido, utilizar una mezcla de aceite y agregados o de aceite y derivados de agregados, en la cual el aceite constituye el líquido total en una cantidad de 1 a 45% en peso de la mezcla, siendo el resto de 99 a 55% los agregados o derivados. Así, en un sentido más amplio, la mezcla puede comprender de 0 a 75% en peso de agua, de 1 a 45% de aceite, y de 99 a 25% de agregados o derivados; cuando se emplea agua, la suma de aceite y agua debe ser superior al 45%.

Las concentraciones de las mezclas de núcleos descritas en el párrafo precedente, se refiere a substancias inestables.

Se ha encontrado que el mezclado continuado de la mezcla de líquido y agregados o de líquido y derivados en las condiciones precedentes, da como resultado la formación de núcleos libremente fluyentes y aparentemente secos, de una forma más o menos esférica. Durante esta operación el líquido es sorbido sobre los agregados o derivados, es decir, tanto adsorbido como absorbido, de manera que no solamente recubra las superficies de los mismos, sino que también sea retenido en los poros, grietas y fisuras de los mismos. Los

283521

21



tiempos de mezclado para conseguir este resultado pueden variar desde 2 ó 3 minutos hasta 2 ó 3 horas, preferiblemente de 30 a 60 minutos. El tamaño de los núcleos corresponderá con el tamaño del espacio libre entre el agitador y las paredes del recipiente de mezclado.

5

Después de la formación de los núcleos se secan éstos, si se utilizó agua para prepararlos, efectuándose adecuadamente el secado en aire, aunque es utilizable cualquier otro procedimiento usual. El secado es valioso para ligar el aceite u otra substancia inestable, tendiendo los núcleos a volverse más duros y más resistentes a la atrición mecánica, y más fáciles también de recubrir, proporcionando un mejor apoyo para la envoltura de recubrimiento. Seguidamente, se sumergen los núcleos y se mezclan con el material de recubrimiento en forma líquida, preferiblemente en forma de una solución acuosa, durante un tiempo justamente suficiente para recubrirlos sin cambiar su forma. Generalmente, es suficiente un período de mezclado de 1 a 5 minutos para formar un recubrimiento sobre los núcleos, secándose los núcleos o gránulos recubiertos resultantes para formar el producto final. El espesor del recubrimiento puede ser regulado variando la concentración del material de recubrimiento en la solución.

10

15

20

25

30

Los agregados de cristalitos de celulosa son pequeños agregados desintegrados de celulosa de grado de polimerización nivelado. Estos pequeños agregados, desintegrados, sus propiedades y un método para desintegrar la celulosa de grado de polimerización nivelado, se describen en la patente U.S.A. número 2.978.446, expedida el 4 de abril de 1961. Son productos insolubles en ácido producidos por

283521 27M



5 hidrólisis ácida controlada de la celulosa, y el valor del grado de polimerización nivelado refleja una destrucción de la estructura fibrosa original del material de partida celulósico. El término "grado de polimerización nivelado" hace referencia al grado medio nivelado de polimerización del producto de celulosa, medido de acuerdo con el artículo de O.A. Battista, titulado "Hydrolysis and Crystallization of Cellulose", Vol. 42, INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, páginas 502-7 (1950).

10 Los agregados de cristalitas de celulosa que se recuperan del tratamiento de hidrólisis, tienen un tamaño de partícula en el margen de 1 ó 2 micras hasta unas 300 micras, como se determina visiblemente mediante examen microscópico, pudiendo ser designados como "agregados de cristalitas de celulosa tal como se han formado". Como se ha descrito en la patente, sometiendo una masa de agregados de cristalitas a una desintegración mecánica de manera que se produzca una masa de agregados desintegrados en la que por lo menos aproximadamente un 1% en peso de los agregados de cristalitas de celulosa tienen un tamaño de partícula menor de 1 micra aproximadamente, la masa desintegrada es capaz de ser suspendida coloidalmente en medios acuosos; esto es, la masa se caracteriza por formar una suspensión estable en medios acuosos.

25 El material de partida para los agregados de cristalitas de celulosa puede ser cualquiera de los materiales celulósicos naturales, tales como fibras naturales, por ejemplo, ramio, algodón, algodón purificado, pulpas de madera purificadas, tales como pulpa al sulfito blanqueada y pulpa al sulfato blanqueada, o formas regeneradas

283521

27



de celulosa, por ejemplo, rayón y celofana, teniendo en todos los casos un grado de polimerización real mayor que su grado de polimerización nivelado medio. Los agregados pueden tener un valor de grado de polimerización nivelado medio en el margen de aproximadamente 15 hasta aproximadamente 375, y el valor específico dependerá del material de partida. A partir de formas regeneradas de celulosa se producen, por ejemplo, agregados que tienen un grado de polimerización nivelado medio en el margen de 15 a 60. A partir de formas naturales de celulosa hinchadas con álcali, tales como hilos de algodón y pulpas de madera purificadas, se pueden obtener agregados que tienen un grado de polimerización nivelado medio en el margen de 60 a 125. La pulpa al sulfito como material de partida producirá agregados de cristalitas de celulosa que tienen un grado de polimerización nivelado medio en el margen de 200 a 300. Aunque las cadenas de celulosa en los cristalitas son de longitud uniforme en comparación con el material de partida, ocurren algunas variaciones y por esta razón se hace referencia al grado de polimerización como un valor de grado de polimerización nivelado medio.

En su estado tal como se han formado, los agregados se caracterizan por la presencia de muchas grietas en sus superficies, incluyendo irregularidades de superficie similares, como poros, depresiones, vacíos, fisuras y muescas. Debido a estas irregularidades la capacidad sorbente de los agregados para aceites y otros líquidos es substancial. La densidad aparente de los agregados es también mucho menor que su densidad absoluta. La densidad aparente de los agregados puede abarcar desde 110 hasta unos 560 kilos por me-

283521

27



tro cúbico. Su pureza química es muy elevada, comprendien-
do el material por lo menos el 95% y preferiblemente por
lo menos 97% o 99% de unidades de poliglucosa o de anhi-
droglucosa, basado en análisis cromatográfico. En térmi-
5 nos de cenizas, los agregados contienen preferiblemente
menos de 100 p.p.m. (partes por millón), aunque las ceni-
zas pueden abarcar desde aproximadamente 10 hasta aproxi-
madamente 600 p.p.m. En comparación con esto, la celulosa
fibrosa de tipo usual puede tener de 1000 a 4000 p.p.m.
10 de ceniza.

Los agregados pueden ser mecánicamente desintegrados,
sometiéndolos, preferiblemente en presencia de un medio
acuoso, a una atrición en un molino, o a una acción cor-
tante de alta velocidad, o a la acción de presiones eleva-
15 das del orden de por lo menos 350 a 700 kilos/cm². Es pre-
ferible, sin embargo, empezar con los agregados no tritu-
rados. Debe advertirse que la atrición de los agregados
tiene lugar en la etapa de mezclado, durante la cual se
presan contra las superficies del recipiente mezclador.

20 Los agregados pueden ser secados o no, antes o des-
pués de la desintegración mecánica. Para producir los agre-
gados secos se dispone de varios procedimientos de secado,
que incluyen el secado por congelación, el secado por pul-
verización, el secado en tambor, y el secado por despla-
25 zamiento de disolvente, los cuales son los procedimientos
preferidos.

Si se desea, se pueden fraccionar los agregados pa-
ra obtener fracciones de tamaños de partículas más unifor-
mes. El fraccionamiento puede conseguirse por medio de
30 procedimientos de separación tales como cernido mecánico,

283521

27M



sedimentación en agua o centrifugación, pudiéndose obtener varias fracciones utilizables.

Los agregados son por sí mismos de sabor y olor suave, son de color blanco, tienen un aspecto físico similar al almidón o a la harina y son comestibles, aunque no nutritivos.

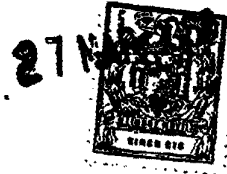
Los derivados de los agregados de cristalitas de celulosa que son esencialmente derivados topoquímicos, poseen características físicas y propiedades similares a las de los agregados de cristalitas de celulosa. Por ejemplo, los derivados tienen aproximadamente el mismo grado de polimerización y un tamaño del mismo orden de tamaño de partícula que los agregados de cristalitas a partir de los que han sido formados, y los derivados desintegrados tienen características de dispersabilidad y formación de gel similares a las de los agregados de cristalitas de celulosa desintegrados. Químicamente, el grado de sustitución (G.S.) es de por lo menos 0,01, pudiendo ser de hasta 1,0 aproximadamente. El grado de sustitución hace referencia al grado total de sustitución que puede incluir substituyentes hidrófilos e hidrófobos. Los derivados pueden ser formados a partir de agregados de celulosa desintegrados, y tendrán un tamaño de partícula que abarcará desde por debajo de 1 micra hasta aproximadamente 250 micras, dependiendo directamente del tamaño de partícula de los agregados. Alternativamente, los derivados pueden ser formados a partir de agregados no desintegrados y ser desintegrados subsiguientemente. Cuando el grado de sustitución es suficientemente bajo de tal manera que los derivados sean insolubles en agua y/o insolubles en di-

283521



solvente orgánico, los derivados de los agregados desintegrados tienen una característica única y distintiva, como los de los agregados de cristalitos desintegrados, en cuanto a su capacidad para formar dispersiones estables en medios líquidos no disolventes, cuyos medios son capaces de hinchar parcialmente a los agregados desintegrados, siempre que los derivados constituyan por lo menos un 0,5% en peso aproximadamente de la dispersión y que por lo menos un 1% en peso de los derivados de los agregados dispersados tenga un tamaño de partícula que no exceda de 1 micra aproximadamente.

Para las finalidades de esta invención son satisfactorios una amplia gama de derivados de los agregados de cristalitos de celulosa, y estos derivados se describen en la solicitud número de serie 276.323, presentada el 9 de Abril de 1962. Estos derivados incluyen, por ejemplo, derivados de oxidación que contienen uno o más enlaces carbonilo, que incluyen derivados aldehído, carboxilo y carboxilo-aldehído mixtos; derivados éter, caracterizados por que tienen uno o más grupos -OR, en los que R puede ser un radical alifático o alifático sustituido, de cadena tanto recta como ramificada, que contiene de 1 a 12 o más átomos de carbono, un radical arilo o aralcoholo o aralcoholo sustituido o un radical carboxialcoholo, hidroxialcoholo, cianalcoholo, alcoxialcoholo, aralcoholoalcoholo, o un radical dialcoholaminoalcoholo; y derivados éster, por ejemplo, ésteres de ácidos inorgánicos, tales como nitratos, nitritos, tiocianatos y fosfatos, y ésteres de ácidos orgánicos, tales como formiatos, acetatos, propionatos, butiratos, acetatopropionatos mixtos, acetato-



283521

butiratos mixtos, otros derivados de ácidos alifáticos que contienen hasta 18 o más átomos de carbono, y esterés arílicos o aralcohólicos, tales como por ejemplo benzoatos, esterés acetato de fenilo, esterés ftalato naftenatos y semejantes.

5

Para las finalidades de la presente invención, son equivalentes los agregados de cristalitos de celulosa y los derivados de agregados insolubles en disolventes orgánicos y/o insolubles en agua que tienen características físicas y propiedades similares a las de los agregados de cristalitos de celulosa. Los términos "agregados de cristalitos de celulosa" y "agregados" se utilizan aquí para designar tanto los agregados de cristalitos de celulosa como los derivados de los agregados.

10

15

La sustancia química inestable es, por lo general, un material orgánico, tal como un aceite u otro material oleaginoso, que está expuesto a oxidación y que puede o no ser comestible. Sin embargo, en términos más generales, puede ser cualquier sustancia orgánica o inorgánica que esté sujeta a cambios físicos o químicos si no está protegida.

20

25

El tipo de sustancia o compuesto químico orgánico al que se aplica el procedimiento, no está limitado por la estructura o características químicas de los compuestos. Pueden ser líquidos, sólidos o gaseosos. Como se ha señalado, los compuestos son preferiblemente aquellos que están sujetos a deterioro o cambio mediante auto-oxidación, radiación, polimerización, volatilización u otros fenómenos que son espontáneos, tales como los que resultan del almacenamiento o exposición normal a la atmósfe-

30

283521²⁷



ra en condiciones normales.

Más específicamente, la substancia inestable puede ser un ácido graso auto oxidable, como ácidos linoleico o linolénico; sus esterés; aldehídos; diversos ácidos grasos; vitaminas, que incluyen derivados éster y otros derivados de vitaminas; también productos farmacéuticos, biológicos y elementos nutritivos en general. Otros materiales incluyen grasas, aceites comestibles y materiales que los contienen; aceites esenciales; y otros materiales lípidos comestibles.

Otras clases de substancias inestables incluyen aceites y ceras minerales que no se consideran por lo general comestibles; también ceras animales y vegetales; y, en general, esterés oleosos y céreos de ácidos y alcoholes. Se entenderá que se pueden calentar los materiales de punto de ebullición más elevado, para hacerlos más flúidos.

Todavía otros compuestos son los esterés de ácidos grasos, sales sódicas de sulfatos de alcoholes grasos y mono- y di- esterés de sacarosa y de ácidos grasos.

La substancia inestable puede ser no solamente una substancia oleaginosa, sino también acuosa o mezclas de las dos, o una que no sea ni oleaginosa ni acuosa, tal como un líquido orgánico que sea inestable debido a su volatilidad. Estos últimos, que por lo general son compuestos que contienen oxígeno, comprenden aldehídos, alcoholes, esterés, detonas, éteres, ácidos orgánicos y fenoles, y se utilizan ampliamente como substancias aromáticas. Otros compuestos son hidrocarburos alifáticos y alicíclicos, tales como terpenos e hidrocarburos aromáticos. Muchos de los compuestos precedentes se encuentran

283521

27



como constituyentes naturales de mezclas oleosas, por ejemplo, aceites esenciales.

Como se ha indicado, el estado físico de los materiales es variable; algunos son sólidos de diversa dureza, otros son semisólidos o plásticos, otros están en forma de pastas, otros son líquidos viscosos, otros son líquidos menos viscosos, otros son fácilmente volátiles, como el acetaldehído, otros son gaseosos, como el dióxido de carbono.

El material formador de película es un material normalmente sólido y preferiblemente es un coloide protector, tal como una goma sintética o natural, pero puede incluir también materiales celulósicos, proteínas y otros materiales que tienen propiedades formadoras de película. Las gomas incluyen exudaciones de árboles, vainas y arbustos, como la goma tragacanto, la goma de acacia, la goma arábica, la goma qhatti, goma caraya, goma de quingombó, y goma guar; coloides de algas marinas, tales como agar, musgo de Irlanda, alginato, y derivados de alginatos; extractos de semillas, tales como habas de algarroba, membrillo y guar; amilopectina, almidones y derivados de almidón, como almidones gelatinizados y dextrinizados, y otros almidones convertidos; pectinas tales como pectina de manzana y pectina de limón; y pectinas modificadas, tales como pectinas pobres en metoxi. Son adecuados coloides animales o gomas, como gelatina, caseinato sódico, clara de huevo, yema de huevo, huevo entero, y proteínas del suero de la leche solubles, procedentes de la leche. Otros materiales proteínicos son el gluten, las proteínas de soja aisladas, que incluyen proteínas de soja parcialmente degradadas, y la

27 MAR



283521

albúmina.

5 Las celulosas usuales modificadas son una clase útil, algunos ejemplos de la cual son la sodio carboximetil celulosa (CMC), sodio carboxietil celulosa, sodio hidroximetil celulosa, sodio hidroxietil celulosa, hidroxietil celulosa, metil celulosa, y etil celulosa. Todavía otra clase de formadoras de película son los derivados éter de los agregados de cristalitos de celulosa, tales como los derivados de hidroxipropilo y de sodio carboximetilo, y los derivados 10 éster y de oxidación de los agregados de cristalitos de celulosa, tal como se describen en la solicitud número 276.323, presentada en el 9 de abril de 1962. Los derivados de oxidación incluyen los derivados carboxilo y aldehído de los agregados; los derivados éster comprenden el fosfato, sulfato, acetato, propionato y otros. Con respecto a los derivados de los agregados de cristalitos y de la celulosa, 15 estos tienen preferiblemente un grado de sustitución de aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1,5, y en algunos casos incluso más elevado.

20 Otra clase de coloides son los alginatos y sus derivados, que incluyen los derivados de sales metálicas alcalinas, tales como sales sódicas, potásicas y amónicas, y derivados de glicoles, tales como alginato de propilenglicol. Otros derivados adecuados son el fosfoalginato sódico, preparado a partir de ácido algínico que incorpora 25 fosfato trisódico y alginato magnésico. De estos compuestos se dispone en forma de malla fina y solubles en agua.

30 Los materiales formadores de película son todos dispersables en agua o en disolventes orgánicos, siendo algunos solubles en agua. Algunos tienen propiedades tensio-

283521

27



activas. Si se desea, y cuando es posible, se pueden utilizar disolventes orgánicos de punto de ebullición relativamente bajo para disolverlos, o bien puede dispersarse el material formador de película en el disolvente orgánico, preferiblemente compuestos alifáticos oxigenados de peso molecular bajo, que incluyen compuestos hidroxilo, cetilo y alcoxi, tal como se ilustra por el metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, metiletilcetona, acetona, dioxano. Los formadores de película fusibles pueden ser aplicados en forma fundida a los núcleos. Son utilizables mezclas de dos o más formadores de película. Como se ha indicado, el producto granular del método comprende una parte interior o núcleo encerrado dentro de una envoltura externa. El producto es seco a la vista y al tacto, siendo esto cierto incluso cuando el material inestable es un líquido y los agregados están saturados de él. Se entenderá que el efecto de secado se consigue por lo menos en parte en virtud de la sorción, es decir, de la absorción y/o adsorción del líquido sobre los agregados o derivados y dentro de los poros, vacíos y muescas de los mismos. El líquido está tan bien sorbido que la mezcla, tanto si está en forma esférica o en forma de polvo suelto, parece y fluye como si estuviera seca; la expresión "aparentemente seco" trata de describir el estado precedente de la mezcla. Los núcleos o mezclas sin recubrir de agregados o de derivados de agregados y material inestable, no son separables mecánicamente en sus componentes, debido a su forma y al hecho de que, como se ha advertido, el material inestable es soportado por los agregados o derivados mediante fuerzas de absorción

283521

27



y de adsorción.

El tamaño de los gránulos, por lo cual se entiende su dimensión más grande, puede abarcar desde una fracción de 1 mm, por ejemplo de aproximadamente 0,1 mm hasta 5 mm o más. En su forma preferida, los gránulos tienen una forma más o menos esférica, de tal manera que debe entenderse que los tamaños precedentes se refieren a sus diámetros. Debe entenderse también que el término "gránulos" incluye formas tanto regulares como irregulares, de las cuales se prefieren las formas regulares, tales como la esferoidal y elipsoidal. Los gránulos secos pueden ser manipulados y almacenados convenientemente y son libremente fluyentes, habiéndose encontrado que no muestran tendencia a pegarse unos con otros.

Como se indica en los ejemplos, los gránulos son eficaces para proteger un material inestable contra la oxidación por reposo en la atmósfera a temperaturas ambientes e incluso superiores. Son valiosos para proteger a los compuestos volátiles contra la pérdida por evaporación; para evitar que las sustancias medicinales sean saboreadas al ser deglutidas; y para aplicaciones protectoras similares.

La sustancia inestable es recuperable de los gránulos mediante simple molienda y extracción con un disolvente adecuado, después de lo cual puede evaporarse el disolvente. Si se desea, se puede disolver primero el recubrimiento protector, mediante agua u otro disolvente. En muchos casos, sin embargo, se pueden utilizar los gránulos como tales sin necesidad de separar la sustancia inestable.

La conservación de las cualidades de un material

283521



5 inestable puede ser utilizada durante el tratamiento, manipulación y almacenamiento del material, antes de su empleo final. El procedimiento de estabilización puede ser aplicado a los materiales a granel, sujetos a variaciones físicas y químicas indeseables, y es también aplicable en pequeña escala cuando se desea estabilizar algún ingrediente añadido al material a granel.

La invención puede ser ilustrada mediante los siguientes ejemplos:

10

Ejemplo 1

15

Se prepararon agregados de cristalitos de celulosa por hidrólisis de pulpa de madera al sulfito en una solución de HCl acuoso al 0,5% durante 20 minutos a 93°C, después de lo cual se elevó lentamente la temperatura durante un período de 55 minutos a 130°C, manteniéndose entonces a la última temperatura durante un período adicional de 35 minutos. La presión durante toda la hidrólisis se mantuvo a 1,6 kg/cm² aproximadamente. Los agregados fueron secados por pulverización hasta un contenido en agua de 2 a 4% en peso, y tenían un grado de polimerización nivelado medio de 215 a 240.

20

25

Se mezclaron aproximadamente 250 gramos de los agregados secos con 100 gramos de aceite de linaza y 240 gramos de agua, en un mezclador de velocidad variable equipado con una paleta giratoria o accesorio batidor, dispuesto de tal manera en un recipiente de mezclado que los bordes más externos del batidor estaban separados 1 mm aproximadamente de los costados del recipiente. El batidor comprende, más especialmente, un vástago que tiene una plu-

30

283521



5
10
15
20
25
30

ralidad de brazos espaciados que se prolongan angularmente hacia abajo desde lados opuestos del vástago, y un miembro en forma de V substancialmente, conectado a los extremos exteriores de los brazos; el batidor parece, en efecto, un árbol invertido. El batidor tiene una acción compuesta: gira dentro del recipiente y gira sobre su eje, siendo la dirección de rotación opuesta a la dirección de su movimiento alrededor del recipiente. Después de mezclar durante unos 75 minutos, la mezcla tomó la forma de bolas o esferas de aproximadamente 1 mm de diámetro. Estas esferas conformadas eran auto sustentadoras en cuanto que conservaban su forma durante un mezclado posterior y durante el manipulado. La masa de esferas se dividió en dos partes iguales y se extendió cada una de ellas sobre la parte alta de la masa, dejándolas secar al aire durante la noche. Se preparó también una tercera parte, de peso igual al de las otras dos, con la excepción de que no había sido formada en esferas; en lugar de ello, el mezclado de los agregados, del aceite y del agua en el mezclador, se realizó sólo hasta el punto en que la mezcla estaba en forma de un polvo aparentemente seco. Una de las partes en forma de bola se mezcló con una solución acuosa de goma arábiga (100 gramos de agua más 10 gramos de goma) en el mezclador, durante 2 a 3 minutos a una velocidad baja con el fin de recubrir las bolas con la solución. La otra parte en forma de bolas y la parte pulverizada fueron utilizadas como controles. Todas las partes se expusieron al aire durante un período de 22 días, después de lo cual se midió el grado de oxidación del aceite de linaza mediante el ensayo del peróxido ejecutado de acuerdo con el método de Wheeler, descri-

283521



to en "Rancidity in Edible Fats" por C. H. Lea, página 108, primera edición de 1939, Chem. Publ., Inc., New York, N.Y. Se obtuvieron los siguientes resultados que se expresan como milimoles de peróxido por kilo de aceite:

5

	<u>Nº</u>		
	1	Aceite de linaza, antes de la exposición	7,5
	2	Aceite de linaza después de la exposición	478
	3	Mezcla en polvo de agregados y aceite sin recubrir	604
10	4	Esferas de agregados y aceite sin recubrir	463
	5	Esferas de agregados y aceite, recubiertas	343

15

Como se ve, el número 5 tiene una medida substancial de protección para el aceite, en comparación con las otras muestras expuestas (número 2, 3 y 4). Además, el número 5 tenía el olor a rancio menos apreciable de las muestras expuestas.

Ejemplo 2

20

25

30

Se prepararon gránulos libremente fluyentes como se describe en el Ejemplo 1, mezclando primeramente 2 partes en peso aproximadamente de aceite de naranja, con 4 partes en peso de derivado etilo de agregados de cristalitos de celulosa secados por pulverización, que tienen un grado de sustitución de aproximadamente 0,4. Se recubrió una masa de esferas cuyos diámetros eran de aproximadamente 1 mm, con una solución acuosa de goma arábiga como se utilizó en el Ejemplo 1, mediante una técnica usual de recubrimiento en bandeja. Después de secar el recubrimiento, se expusieron a la atmósfera durante 10 días muestras de aceite de naranja y de los gránulos recubiertos que contenían el aceite de naranja sorbido. Los gránulos recubier-

283521

27



tos exhibieron una medida de protección del mismo orden de magnitud que la mostrada en el caso del aceite de linaza del Ejemplo 1.

5 Aunque los ejemplos ilustran la invención con referencia a los agregados de cristalitas de celulosa desintegrados y a un derivado etílico, otros derivados de agregados que tienen un grado de sustitución de 0,01 a 1,0 y que tienen las características descritas aquí y que son insolubles en agua y/o insolubles en disolvente orgánico, pueden substituir a los agregados de cristalitas de celu-
10 losa desintegrados y el derivado etílico.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 29 de Diciembre de 1961, bajo el nº 163.089, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.
15

N O T A

20 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:

1º. - Mejoras introducidas en la preparación de gránulos libremente fluyentes, aparentemente secos, caracterizadas porque cada gránulo comprende una parte interna que consiste en por lo menos una partícula de agregados de cristalitas de celulosa o de derivados de agregados de cristalitas de celulosa, que tienen una sustancia química inestable sorbida sobre ellos, y una envoltura externa que consiste en un recubrimiento sólido y del-
25
30

283521



gado de un material formador de película.

5 2a. - Mejoras de acuerdo con el punto 1, caracterizadas porque la parte interna de dichos gránulos es un núcleo auto-sustentador, formado a presión, que consiste en dichas partículas con la substancia inestable sorbida sobre ellas.

10 3a. - Mejoras de acuerdo con los puntos 1 ó 2, caracterizadas porque dicha substancia tiene una estabilidad substancialmente mayor durante el almacenamiento en la atmósfera a la temperatura ambiente cuando está dispuesta en los gránulos, que cuando está dispuesta en la parte interior sin recubrir, proporcionando la parte interna las características de sequedad aparente y de libre fluidez, y estabilizando la envoltura a dicha substancia sin perjudicar la libre fluidez y la sequedad aparente de los gránulos.

15 4a. - Mejoras de acuerdo con los puntos 2 ó 3, caracterizadas porque el núcleo de dichos gránulos tiene forma esférica y porque el material formador de película es un coloide protector.

20 5a. - Mejoras de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizadas porque dicha substancia inestable es un aceite susceptible de oxidación.

25 6a. - Mejoras introducidas en la preparación de una substancia química estabilizada, caracterizadas porque se mezclan partículas de agregados de cristalitos de celulosa o derivados de agregados de cristalitos de celulosa con dicha substancia, que puede ser un líquido orgánico, para sorber la substancia sobre dichas partículas, recubrir dichas partículas con un material formador de película para formar gránulos, y recuperar los gránulos en una forma li-

30

27 NA



283521

bremente fluyente y aparentemente seca.

7º. - Mejoras de acuerdo con el punto 6, caracterizadas por formar las partículas que tienen la substancia sorbida sobre ellas para formar núcleos auto-sustentadores que se recubren, seguidamente, con el material formador de película.

8º. - Mejoras de acuerdo con el punto 7, caracterizadas porque dichas partículas se mezclan con dicha substancia en presencia de humedad, se prensa de manera desli-
zante la mezcla resultante para formar núcleos de forma
esférica, se secan los núcleos para endurecer los mismos,
se mezclan los núcleos endurecidos con una solución acuosa de un coloide protector formador de película, se secan los núcleos recubiertos para eliminar el agua mientras se
deja dicho coloide como envoltura encapsuladora sobre los núcleos, para formar dichos gránulos libremente fluyentes y aparentemente secos.

9º. - Mejoras introducidas en la preparación de gránulos libremente fluyentes aparentemente secos.

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

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

Madrid,

27 MAR. 1963

F. A.

Alcalde del Estado
F. A.

DG/.