

286 250

20



## Memoria Descriptiva

*para*

una Patente de Invención  
por veinte años en España

*a favor de*

la r.s. Miles Italiana Derivati Amidi M.I.D.A. S.p.A.  
(sociedad italiana)

*residente en*

Napoli (Italia)  
Via Annunziata 30

*por:*

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACETALES DE  
DIALDEHIDO DE POLISACARUROS"

=====

P R I O R I D A D

Patente italiana nº 5716/68 del 23 de Marzo de 1962.

=====



286250

Este invento se refiere a un procedimiento para la preparación de acetales de dialdehído de polisacaruros. Los acetales de dialdehído de polisacaruros, tales como almidón de maiz o patata, son productos que solo recientemente se han descrito en la literatura química.

La preparación de acetales de almidón de dialdehído se describe en la obra "Chemistry and Industry" del 11 de Enero de 1958, página 40 y consiste en tratar el almidón de dialdehído con una solución de ácido clorhídrico en metanol o también en una mezcla de metanol y etanol.

En el primer caso se obtiene metilacetal, en el segundo una mezcla de metilacetal y etilacetal. Estos últimos, por lo tanto, son los únicos dos acetales descritos hasta ahora. Se caracterizan por insolubilidad en agua y en la mayor parte de los disolventes orgánicos usuales.

Por otra parte no es posible preparar otros acetales conteniendo grupos alcoxi diferentes de metoxi y etoxi por medio del procedimiento arriba indicado. Los ensayos efectuados haciendo reaccionar el almidón de dialdehído con alcoholes más elevados en presencia de ácido clorhídrico siempre han dado un producto que no contiene grupos alcoxi. Se ha pensado que es importante encontrar un procedimiento para la preparación de acetales con otros tipos de alcoholes con el fin de obtener polímeros más valiosos que estos obtenidos por reacción con meta-



286250

nol o etanol. En efecto, debía esperarse, de acuerdo con esta idea, que modificando la molécula de almidón de dialdehído se producirían resinas con mejores propiedades de fusión y solubilidad en disolventes orgánicos. Esto es deseable ante todo en vista de la posibilidad de una más amplia aplicación industrial de los productos.

Un primer propósito de este invento es la preparación de acetales de aldehído de polisacaruros, y particularmente de almidón de dialdehído por reacción de un mol del dialdehído seleccionado con exceso sobre un mol y preferentemente 2-8 moles, de dialquil sulfóxido a una temperatura de 40-100° C y haciendo reaccionar el producto así obtenido con un exceso sobre 5 moles y preferentemente 5-30 moles, de un alcohol saturado o insaturado, primario, secundario o terciario alifático o aralifático o un polialcohol a una temperatura entre 40-100° C, y preferentemente entre 60-70° C, en presencia de un ácido y preferentemente ácido clorhídrico, sulfúrico ó p-tolueno sulfónico, como catalizador durante un período de 2 a 10 horas. Otro objeto de este invento es la preparación de nuevos acetales de los dialdehídos de polisacaruros, que tienen notables propiedades como resinas industriales y polvos para moldear, con favorable solubilidad en disolventes orgánicos y bajo punto de fusión.

Las aplicaciones peculiares de estas nuevas resinas son la preparación de revestimientos superficiales y de solución de evaporación rápida para la formación de películas particularmente resistentes. Como se ha mencionado arriba, la

286250



5 reacción de dialdehidos con un sulfóxido de dialquilo conduce a la formación de aductores y es más o menos exotérmica y se caracteriza por una repentina solidificación de la masa de reacción que primeramente está formada por una fase sólida y líquida.

10 La masa sólida así obtenida es estable durante largos períodos y tiene propiedades físicas constantes. En la región infrarroja del espectro el producto aductor muestra una disminución de desaparición de la banda de absorción a 1730  $\text{cm}^{-1}$ , característica del grupo carbonilo, y formación de una intensa banda característica a 950  $\text{cm}^{-1}$ .

15 Entre los sulfóxidos de dialquilo, los mejores resultados se obtienen con sulfóxidos de alquilo inferiores, especialmente sulfóxido de dimetilo y dietilo y sulfóxidos mixtos. La reacción del aductor obtenida con el alcohol seleccionado, ocurre, como se ha mencionado arriba, en presencia de un ácido como catalizador.

20 Mientras se ha observado que el ácido clorhídrico da excelentes resultados, otros ácidos pueden emplearse igualmente a condición de que no alteren la naturaleza del aductor o de las sustancias que reaccionan, por ejemplo, por oxidación o reducción. Entre esto se ha hallado útil el ácido sulfúrico además de ácido p- y n-toluen-sulfónico y otros.

25 Muchos alcoholes pueden utilizarse para la reacción. Por ejemplo, los siguientes han demostrado ser útiles: propanol, isopropanol, buntanol normal o ramificado, octanol normal o ramificado, alil alcohol, propargil alcohol, bencil alcohol

286250



alcohol cinámico, propileno glicol, glicerol u otros glicoles y muchos otros. Cuando el producto aductor es mezclado con el alcohol seleccionado en presencia del catalizador, la suspensión uniforme, que se forma primeramente, se transforma en general gradualmente, por calor, en una masa gelatinosa, que se hace fluida según avanza la reacción. Al final de la reacción la masa es fluida y translúcida y puede aclararse tratando con carbón vegetal y/o kieselgur.

Después de la evaporación del exceso de alcohol al final de la reacción, la masa residual es vertida en el agua o en un disolvente, en que el producto final es insoluble y el producto precipitado es recogido y secado.

EJEMPLO - 1

Acetal de alilo de almidón de dialdehído.

Una mezcla de 500 g. de almidón de dialdehído de almidón de maíz (grado de oxidación 96 % contenido de humedad 0,67 %) y 550 g. de dimetil sulfóxido se calienta lentamente, con agitación, a una temperatura de 75-80° C. A esta temperatura la mezcla se solidifica con moderada reacción exotérmica (100° C). Cuando esté fría, la mezcla de reacción se trata en el siguiente orden, con 1190 g. de alcohol de alilo y una cantidad de 30 % de solución metanólica de HCl, suficiente para obtener una concentración de 1 % de HCl en la masa de reacción.

Esta última es calentada a 60-65° C durante 4 horas. Después de algunos minutos la masa tiende a hincharse y resulta gelatinosa. Continuando la reacción, la masa tiende a hacerse líquida y de color amarillo-castaño. Después de 3 horas de

236250



reacción la masa es completamente fluida. Después de 4 horas de reacción la masa se decolora con carbón vegetal y se filtra a través de una capa de Celite. El producto filtrado es concentrado a una consistencia viscosa y se vierte lentamente en 15 litros de agua con vigorosa agitación.

El precipitado blanco es filtrado a través de un paño, se lava varias veces con agua y se seca. El producto se descompone por encima de 250° C. Se obtiene películas brillantes y claras sobre superficies de metal o cristal de una solución del acetal en dioxano después de evaporación del disolvente. Al mantener las películas durante aproximadamente una hora a 100° C se adhieren perfectamente al vidrio y se distinguen por su notable dureza, brillantez y resistencia al agua y a los disolventes orgánicos. El polvo es soluble en alcohol de alilo, dioxano, carbonato de propileno, alcohol de bencilo, 2-etoxietanol, cloroformo, ácido acético, piridina, pentoxona (Shell), dimetilformamida, dimetilsulfóxido, etc.; es menos soluble en acetona, propanol, isopropanol, butanol, etc., e insoluble en agua, benceno, etil acetato, isoamil acetato, cloruro de metileno, tetracloruro de carbono, etc.

EJEMPLO - 2

Acetal de etilo de almidón de dialdehído.

500 g. de almidón de dialdehído, de almidón de maíz (grado de oxidación 96 %, contenido de humedad 0,67 %) y 550 g. de dimetil sulfóxido son tratados de la misma manera que en el ejemplo 1.

Después de algunos minutos la masa se solidifica a

286250



40-50° C y es tratada con 968 gramos de alcohol de etilo absoluto y una solución metanólica de HCl, como se indica en el ejemplo 1. Después de algunos minutos la masa se hincha y es gelatinosa. La temperatura se eleva a 65-70° C y se deja reaccionar la masa durante 5-6 horas. Al final de este tiempo se obtiene una masa fluida amarillo-naranja. El pequeño residuo gelatinoso se filtra y el producto filtrado se concentra a alrededor de un tercio del volumen inicial.

La solución residual se vierte, gota a gota, en 15 litros de agua con vigorosa agitación. El precipitado blanco se filtra, lava varias veces en agua y después se seca. El producto se ablanda en 174-186° C y se funde completamente entre 202-208° C amarilleando. El producto se disuelve en acetona y la solución da películas claras y brillantes.

EJEMPLO - 3

Acetal de propilo de almidón de dialdehído.

50 g. de almidón de dialdehído, de almidón de maíz y 55 g. de dimetil sulfóxido se tratan de acuerdo con el ejemplo 1.

Después de enfriar a 40-50° C, 200 g. de propanol y la solución metanólica de HCl se añade a la concentración de alrededor de 1 % del ácido. Después de algunos minutos, la masa se hincha y se hace gelatinosa. La temperatura se lleva a 65-70° C y la masa se agita mientras que se la hace reaccionar durante 5-6 horas. Al final de la reacción la solución se concentra a una consistencia viscosa y el residuo se vierte en 2 litros de H<sub>2</sub>O. El precipitado blanco se filtra y la-

286250



va varias veces con agua y se seca.

El producto comienza a hincharse a 70° C y se funde completamente a 95° C (sin descomposición).

EJEMPLO - 4

5

Acetal de butilo de almidón de dialdehído.

10

El procedimiento es el mismo que en los ejemplos precedentes, utilizando 50 g. de almidón de dialdehído de almidón de maiz, 55 g. de dimetil sulfóxido, 15 g. de alcohol de butilo y solución metanólica de ácido clorhídrico a una concentración de 1%. Al final de la reacción la solución viscosa se vierte lentamente en 2 litros de agua. El precipitado blanco viscoso se recoge y disuelve en un poco de acetona. La solución de acetona, que mas tarde puede ser decolorada, se vierte en 2 litros de agua, agitando. El precipitado sólido blanco se recoge en una centrifuga, se lava varias veces en agua y se seca.

15

El producto comienza a reblandecerse a 105° C y se funde completamente a 130° C (sin descomposición).

EJEMPLO - 5

20

2-etilhexil acetal de almidón de dialdehído.

25

El procedimiento es el mismo que en los ejemplos precedentes empleando 50 g. de almidón de dialdehído, de almidón de maiz, 55 g. de dimetil sulfóxido, 273 g. de 2-etilhexil alcohol y HCl metanólico. Al final de la reacción el fluido viscoso es vertido en 2 litros de alcohol metílico. El precipitado viscoso es recogido y disuelto en una pequeña cantidad de acetona, después se vierte en 2 litros de agua.

286250



El precipitado es recogido en una centrifuga tan rápidamente como sea posible ya que tiende a hacerse viscoso. El producto comienza a hincharse a 70° C y se funde completamente a 100° C (sin descomposición).

5

EJEMPLO - 6

El procedimiento es el mismo que para los ejemplos precedentes, utilizando 50 g. de almidón de dialdehído, de almidón de maiz, 55 g. de dimetil sulfóxido, 100 g. de glicol de propileno y HCl metanólico.

10

Al final de la reacción la masa viscosa es lavada con benceno, después se vierte en 2 litros de H<sub>2</sub>O. El precipitado es recogido rápidamente en una centrifuga, ya que el producto se disuelve lentamente. El producto comienza a hincharse a 125° C y se funde completamente a 155° C (sin descomposición).

15

EJEMPLO - 7

Acetal de cinámico de almidón de dialdehído.

Este procedimiento es como se menciona arriba, empleando 50 g. de almidón de dialdehído de almidón de maiz, 56 g. de dimetil sulfóxido y 200 g. de alcohol cinámico. Al final de la reacción la masa semifluida es vertida en 1,5 litros de etanol. El precipitado semi-sólido obtenido es disuelto en poca acetona y después se vierte en 2 litros de agua agitando vigorosamente. El producto no se funde, pero comienza a descomponerse por encima de 200° C y la descomposición continúa lentamente hasta 300° C.

20

25

286250



EJEMPLO - 8

Acetal de bencilo de almidón de dialdehído.

5 El procedimiento es el mismo que se ha mencionado anteriormente, utilizando 50 g. de almidón, de dialdehído de almidón de maiz, 50 g. de dimetil sulfóxido y 226 g. de alcohol de bencilo. Al final de la reacción la solución viscosa es vertida en 500 cc. <sup>de</sup> isopropanol. El precipitado viscoso es recogido y disuelto en poca acetona. La solución es vertida lentamente en 2 litros de agua con vigorosa agitación. El precipitado blanco es recogido en una centrífuga, se lava varias veces en agua y se seca en el horno durante varias horas. El producto no se funde, pero comienza a descomponerse por encima de 200° C y se descompone completamente entre 220-230° C.

EJEMPLO - 9

Acetal de propargilo de almidón de dialdehído.

15 El procedimiento es el mismo que se ha indicado arriba, empleando 50 g. de almidón, de dialdehído de almidón de maiz, 55 g. de dimetil sulfóxido y 118 g. de alcohol de propargilo.

20 Al final de la reacción, cuando la solución es muy espesa, se la diluye con 50 cc. de dioxano, después se vierte lentamente en 2 litros de agua, agitando. El precipitado sólido es recogido y bien lavado en agua y se seca en un horno al vacío. El producto no se funde; comienza a descomponerse por encima de 220° C y la descomposición prosigue lentamente hasta 300° C.

286250



EJEMPLO - 10

Acetal de isopropilo de almidón de dialdehido.

5 El procedimiento es el mismo que se ha indicado  
arriba, empleando 50 g. de almidón de dialdehido, de almidón  
de maiz, 55 g. de dimetil sulfóxido y 125 g. de alcohol de iso-  
propilo. Al final de la reacción la masa está en forma de una  
solución viscosa. Se la diluye con 50 cc. de acetona, se deco-  
lora con carbón vegetal, y se evapora la acetona. La solución  
10 residual se vierte lentamente en 2 litros de agua, con vigorosa  
agitación. El acetal es rápidamente precipitado en forma  
de un sólido blanco, que es recogido en el paño de una centrí-  
fuga y se lava varias veces en agua. Se seca en un horno de  
vacío. El producto comienza a ablandarse a 205° C y se funde  
claro, pero viscoso, entre 210-220° C con ligero amarilleo.

-----

-----

-----



286250

N O T A

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones.

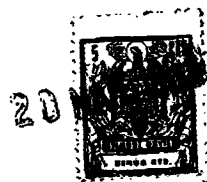
5 1.- Procedimiento para la preparación de acetales de dialdehído de polisacaruros, caracterizado porque se hace reaccionar un mol de dialdehído de polisacaruro con un exceso sobre un mol de un sulfóxido de dialquilo, tratando el aductor obtenido con un exceso sobre 5 moles de un alcohol alifático o aralifático saturado o insaturado primario, secundario o terciario o un polialcohol, en presencia de un ácido como catalizador, en un medio anhidro.

15 2.- Procedimiento para la preparación de acetales de dialdehído de polisacaruros, caracterizado porque se trata de un mol de dialdehído de polisacaruro con 2-8 moles de dialquil sulfóxido a una temperatura de 40-100° C y se trata el aductor obtenido con 5-30 moles de un alcohol alifático o aralifático saturado o insaturado primario, secundario o terciario o un polialcohol a una temperatura entre 40 y 100° C durante un período de 2-10 horas en presencia de un ácido como catalizador, en un medio anhidro.

20 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el dialdehído de polisacaruro es almidón de dialdehído.

25 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el dialdehído de polisacaruro es almidón de dialdehído de almidón de maíz.

286250



5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el sulfóxido de dialquilo es dimetil sulfóxido,

5 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el ácido usado como catalizador es ácido clorhídrico.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el ácido usado como catalizador es ácido n- ó p-toluensulfónico.

10 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción entre el aductor del aldehído de polisacaruro con el sulfóxido de dialquilo y alcohol tiene lugar a 60-70° C.

15 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el alcohol utilizado es alcohol de alilo.

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el alcohol utilizado es etanol.

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el alcohol utilizado es propanol.

20 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el alcohol utilizado es butanol.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el alcohol utilizado es 2-etilhexil alcohol.

25 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el alcohol utilizado es glicol de propileno.

286250



15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el alcohol utilizado es alcohol cinámico.

16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el alcohol utilizado es alcohol de bencilo.

17.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el alcohol utilizado es alcohol de propargilo.

18.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 8, caracterizado porque el alcohol utilizado es isopropanol.

19.- Procedimiento para la preparación de acetales de dialdehído de polisacaruros.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, la cual consta de catorce hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 20 MAR 1963

CARLOS ROEB