

15 JUN 1964

P- 26.056

1410 - 183



295608

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 22 de Enero de 1964, con el núm. 295.608

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de VAESSEN-SCHOEMAKER HOLDING N.V., entidad holandesa, establecida en Singel 5, Deventer, Holanda, por:

" UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE DERIVADOS CARBOXI - METÍLICOS A PARTIR DE AMILOSA O ALMIDON "

Este invento se refiere a nuevos derivados de polisacáridos tales como almidón, amilosa, amilopectina o semejantes, que poseen propiedades de hinchado y de cuerpo distintas en líquidos acuosos; y a un método de preparar los 5 nuevos productos.

Es conocido que se obtienen productos solubles en agua prontamente por conversión de tales polisacáridos, en estado finamente dividido, en los correspondientes éteres carboximetílicos, por ejemplo, haciéndolos reaccionar con 10 ácido monocloroacético o cloroacetato de sodio en un medio



alcalino de metanol. Los éteres carboximéticos resultantes se recuperan en forma de sales de metal alcalino, por ejemplo, como almidón na-carboximético o amilosa na-carboximética. Estas forman soluciones que tienen sólo una viscosidad limitada. Por ejemplo, la viscosidad de una solución al 5% de uno de éstos en agua se eleva como máximo a unos pocos miles de centipoises.

Según el presente invento, se ha descubierto que productos que muestran apreciable potencia de hinchado en agua y otros líquidos acuosos, pueden ser obtenidos acidificando éteres carboximéticos de polisacáridos finamente divididos tales como los mencionados arriba, por ejemplo tratando cualquiera de ellos con ácido en un medio de metanol, u otro medio líquido orgánico miscible en agua, de la naturaleza útil en la obtención de almidón carboximético, de tal forma que se forman en el material grupos ácidos carboximéticos (es decir, grupos metilcarboxilo, $-\text{CH}_2\text{COOH}$); manteniendo el material acidificado bajo condiciones no hidrolizantes provocar la formación de los enlaces metil-éster con lo que resultan puentes (reticuladas) las macromoléculas constituyentes del material, una con otra; y después de esto tratando el material acidificado con ~~al~~ **al** para neutralizar los grupos ácidos carboximéticos que permanecen sin reaccionar en el material.

Con estos tratamientos los éteres carboximéticos normales se convierten en productos químicamente modificados que contienen macromoléculas reticuladas del polisacárido que parecen estar unidas entre sí a través de enlaces metil-éster, de puente. Estos productos se

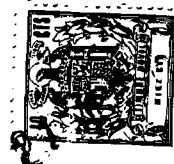
39508



5 pueden considerar distintivamente como nuevos derivados
de polisacárido. Al ser separados del medio de reacción
estos muestran la propiedad única de ser autogelifican-
tes en agua, porque se hincharán fuertemente y resultan
gelatinosos a su propia conveniencia, incluso en agua
fría y sin requerir agitación, inmediatamente de haber
sido añadidos al agua o de serles añadida agua. En con-
traste con los éteres carboximéticos normales éstos
no se disuelven ni en agua ni en una solución al 60% de
10 hidrato de cloral en agua. La presencia de grupos éster
en su estructura se manifiesta claramente por la apari-
ción en su espectro infrarrojo de un pico de absorción
(a aproximadamente 1750 cm^{-1} en el caso de ciertos de-
rivados de amilosa y ciertos derivados de almidón) lo
15 que no ocurre en los espectros infrarrojos de los corres-
pondientes éteres carboximéticos normales.

Los geles formados por productos según el
invento tienen una consistencia cremosa suave o sene-
jante a pomada con distinta fragilidad o no cohesivi-
20 dad con lo que son fácilmente extendibles o agitables
y con todo mantendrá la forma dada sin fluir o sedimen-
tar bajo fuerzas de gravedad. La viscosidad de disper-
siones acuosas de los productos es muchas veces mayor
que la de las dispersiones similarmente concentradas
25 de los polisacáridos "per se" finamente divididos o los
correspondientes éteres carboximéticos normales.

Además se ha descubierto que cuando el mate-
rial de reacción está acidificado muy fuertemente, co-
mo a un pH en el campo de 0 a 2, luego es mantenido du-
rante un período de reacción apropiado en una condición
30 fuertemente acida y luego se lleva a un pH de aproxima-



damente 4 a 7 por tratamiento alcalino; el producto obtenido no solamente posee la propiedad autogelificante descrita sino que forma en agua y otros líquidos acuosos, a una concentración tan pequeña como 1 a 2% en éstos, un
5 gel estable que no pierde su cuerpo o carácter espeso durante períodos indefinidamente largos de envejecimiento, agitación o exposición a las condiciones atmosféricas. Este gel, además, muestra poca sensibilidad a las variaciones de pH dentro del campo desde condiciones aproximada -
10 mente neutras hasta débilmente ácidas.

Consecuentemente, los nuevos productos son aptos como agentes para dar cuerpo, gelificantes, emulsificantes, de suspensión o de espesamiento para amplia variedad de
15 líquidos acuosos o de mezclas que contengan tales líquidos. Son especialmente valiosos para la preparación de composiciones alimenticias tales como, por ejemplo mayonesa, jaleas de fruta o mermeladas, helados, puddings, productos de carne triturada y muchos otros.

El método según el invento se puede desarrollar preparando el éter normal en la forma conocida y sometiendo
20 dolo a tratamientos con ácido y alcali mientras que permanece suspendido en el medio de reacción carboximetilante. Desde luego, el éter normal puede ser separado u obtenido también de otra manera en forma finamente dividida y sus-
25 pendido en un medio líquido orgánico apropiado antes de estos tratamientos. El medio líquido orgánico más ventajoso es metanol, pero se pueden utilizar otros líquidos orgánicos miscibles con agua que no disuelvan el material de reacción tales como por ejemplo, acetona, etanol o
30 isopropanol.

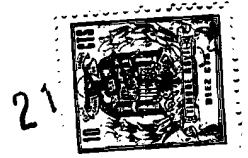


La reacción de jeticulación se lleva a cabo eficientemente por uso de un ácidomineral fuerte tal como ácido clorhídrico, sulfúrico o nítrico. Se prefiere el ácido clorhídrico. Preferentemente el ácido se añade a la suspensión del material de reacción en forma de una solución acuosa fuerte, ya que el tiempo requerido para la reacción es inversamente proporcional a la concentración de ácido.

El tiempo de reacción es también inversamente proporcional a la temperatura del medio de reacción. Dependiendo de las condiciones seleccionadas, puede oscilar desde unos pocos minutos hasta un período de horas. A la temperatura ambiente y a un pH de 0 a 2, un período de mantenimiento de 25 a 90 minutos basta para la preparación de productos fuertemente autogelificantes que forman geles estables en agua.

La neutralización del material tratado con ácido se puede efectuar por adición de una solución acuosa de alcali al medio de reacción ácido o separando primeramente el material de ese medio, resuspendiéndolo entonces en un medio líquido apropiado y tratándolo finalmente con una solución alcalina. El medio líquido usado es metanol o algún otro líquido orgánico miscible en agua de lanaturaleza arriba mencionada. Una solución alcalina fuerte, por ejemplo una de concentración de 30% a 50%, se usa preferiblemente ya que la cantidad de metanol consumido se puede reducir así. El alcali es preferiblemente hidróxido sódico, aunque también se pueden utilizar hidróxido potásico u otros hidróxidos alcalinos.

El alcali se añade preferiblemente en una can-



5 tidad que lleva al medio líquido a un pH de aproxima-
 mente 7 a 8, de tal forma que neutraliza substancialmen-
 te todos los grupos ácidos carboximéticos que permane-
 cen en el material después de la reacción de reticula-
 10 ción. Sin embargo la neutralización no necesita ser com-
 pleta en todos los casos prácticos del invento, porque
 un producto que contenga una limitada concentración, de
 grupos ácidos tendrá todavía la descrita propiedad de
 gelificación. Por ejemplo, un aumento del pH del medio
 15 líquido de 0 a 4, o de 1 a 5, dará un producto que posea
 y retenga esta propiedad suficientemente para algunos
 propósitos.

15 Después del tratamiento con alcali el producto
 se separa del medio líquido, por ejemplo por filtración,
 se lava con metanol u otro disolvente orgánico volátil
 miscible con agua, y se seca. El producto seco es fácil-
 mente desintegrable en una forma finamente pulverulenta.

20 Las reacciones que tienen lugar según el inven-
 to se pueden representar esquemáticamente como sigue, in-
 dicando aquí el símbolo R_{ps} una macromolecula o núcleo de
 almidón amilosa, amilopectina o un polisacárido semejan-
 te que lleve grupos hidróxilo:

1 Acidificación



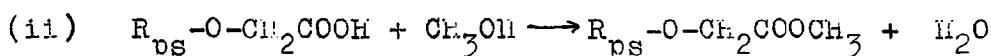
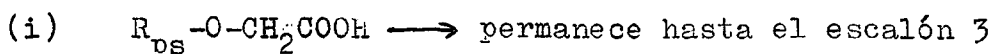
Na-carboximetil-éter

Eter-ácido carboximeti-
lico

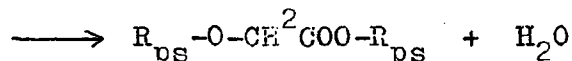
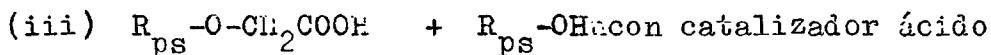
24308



2 Esterificación



metanol éstermetílico



puente metil-éster

10 3 Neutralización

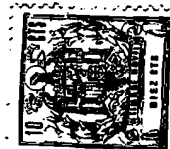


Los siguientes ejemplos detallados ilustrarán más la práctica del invento:

15 Ejemplo 1: Se agitan 100 grs. de almidón, 60 ml de solución al 33% de hidróxido sódico y 300ml. de metanol al 95%, a 65° C durante 15 minutos. Después de este período se añaden 50 grs. de monocloroacetato de sodio. Entonces la mezcla se agita a 60-70° C durante dos horas, con lo
20 cual el material de reacción se filtra y lava con metanol. Es obtenido el almidón sodio-carboximetílico conocido.

Entonces se añade al material una mezcla de aproximadamente 75 grs. de ácido clorhídrico al 25% y 300
25 ml de metanol al 85% y la totalidad se agita a la temperatura ambiente durante una hora. Entonces, se añaden 500 ml de metanol al 80% y se añade NaOH al 33% hasta que el medio de reacción es neutro. El preparado resultante se filtra, se lava con metanol al 80%, nuevamente se filtra,
30 se lava con metanol al 100% y se seca. El preparado resul-

235608



tante es un derivado de almidón carboximetílico finamente dividido que forma inmediatamente un gel con agua.

Ejemplo 2: De forma conocida se prepara un almidón carboximetílico (CMZ) con un D.S. (grado de sustitución) de 0,28 y una viscosidad, en una solución al 2%, de 200 cps, medida en un aparato EPRECHT. Se encontró un valor de aproximadamente un segundo por medio de la prueba del peso de caída. La prueba del peso de caída no es muy apropiada para viscosidades tan bajas; es sin embargo una indicación del aumento de rigidez que resulta del tratamiento según el invento.

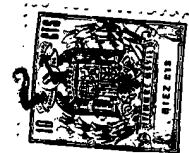
100 grs. de éste CMZ se mezclaron con 800 ml de metanol al 84% y entonces con 83 ml de HCl al 25%. Esta mezcla se agitó a temperatura ambiente (22° C durante una hora), después de lo cual se filtró y el residuo fué suspendido en 300 ml de metanol al 84%. Después de 10 minutos fué filtrado y se repitió el lavado con metanol al 84%.

Una muestra del material suspendido se tituló con NaOH 0,1N. De aquí se calculó cuanto NaOH al 45% se necesitaba para neutralizar todo el preparado; el resultado fué 12 ml de NaOH al 45%.

Esta cantidad de NaOH se añadió al material tratado con ácido suspendido en 500 ml de metanol al 84%. El conjunto se agitó durante una hora y después se filtró. 100 ml de metanol al 100% se añadieron al residuo para los objetivos de deshidratación y secado.

Cuando se incorporaron 2 grs. de éste CMZ modificado en 100 ml. de agua, se formó un gel sin agitación. El gel mostró un tiempo de caída de aproximadamente 26000

295608



segundos en la prueba del peso descendente.

5 Ejemplo 3: Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 con la diferencia de que en este caso se utilizaron 52 ml. de HCl al 25% y 8 ml. de NaOH al 45%. El CMZ tenía un D.S. de 0,35 y una tal viscosidad que la prueba del peso descendente de como resultado aproximadamente un segundo de tiempo de caída.

10 Después de ser tratado en la forma descrita, el material, en una concentración de 2% en agua, formó un gel que mostró un tiempo del peso descendente de aproximadamente 22.000 segundos.

15 Ejemplo 4: Se repitió el mismo procedimiento que en el ejemplo 2 pero esta vez se utilizaron 26 ml. de SO_4H_2 al 96% y 7 ml de NaOH al 45%. El CMZ era idéntico al del ejemplo 3. Después de ser tratado en la forma descrita, el material, en una concentración de 2% en agua, formó un gel que mostró un tiempo del peso descendente de aproximadamente 16.000 segundos.

20 Ejemplo 5: Una amilosa carboximética (CMA) con un D.S. de 0,5 y una viscosidad de 90 cps (Epprecht) en una solución al 5% se usó como material de partida.

25 Se mezclaron 100 grs. de este CMA con 800 ml de metanol al 84% y 40 ml. de HCl al 25%. El conjunto se agitó a la temperatura ambiente (23°C) durante una hora, y entonces se filtró. El residuo fue suspendido en 150 ml de metanol al 84% y se añadió 6 ml. de NaOH al 33%. Entonces se agitó durante 10 minutos, se filtró, se suspendió en 60 ml. de metanol al 100%, se filtró nuevamente des

30

16



pués de 10 minutos, y después se secó. Una cantidad de 2 grs. de este CMA modificado en 100 ml. de agua formó un gel, sin agitación, que tenía un tiempo del peso descendente de aproximadamente 21.000 segundos.

5 Aunque se han dado aquí arriba numerosos detalles, ejemplos y explicaciones para ilustrar la práctica y principios del invento, deberá de entenderse que el invento se puede aplicar en diversas vías, a varios materiales y para diversos propósitos. No le desea que
10 quede restringido a los detalles de la precedente descripción excepto como pueda ser necesario por una adecuada construcción de las reivindicaciones adjuntas.

 La presente solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, con fecha 23 de
15 Enero de 1963, bajo el nº V23550 IVb/12 o, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- N O T A -

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

 1.- Un procedimiento para la fabricación de derivados carboximetílicos a partir de amilosa o almidón, en el cual se prepara de manera conocida un almidón o
30 amilosa carboximetílicos, después de lo cual se añade un

205608



gran exceso de un ácido mineral, preferiblemente ácido clorhídrico, para ajustar el valor de pH de la solución a 2-0, preferiblemente a 1-0, se deja la mezcla en reposo durante un corto tiempo, se ajusta el valor del pH a 5 6-8 por adición de una solución de hidróxido alcalino, y, finalmente, se aísla el derivado carboximético.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el derivado carboximético es un éter Na-carboximético del polisacárido.

10 3.- Un procedimiento según reivindicación 1, en el que el medio líquido es metanol.

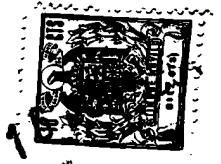
4.- Un procedimiento según reivindicación 1, en el que el medio líquido es llevado a un pH de 0 a 1 por acidificación y a un pH de aproximadamente 7 por neutra- 15 lización.

5.- Un procedimiento según reivindicación 1, en el que el material se mantiene acidificado en el medio líquido por un período desde unos pocos minutos a unas pocas horas, dependiendo de la concentración de ácido y de 20 la temperatura del medio.

6.- Un procedimiento según reivindicación 1, en el que el material es mantenido en el medio líquido a un pH de 0 a 2 durante un período de 25-90 minutos a la temperatura ambiente.

25 7.- Un procedimiento según reivindicación 1, en que la neutralización se efectúa por adición de hidróxido alcalino a una suspensión del material acidificado en un medio líquido orgánico miscible con agua.

8.- Un procedimiento según reivindicación 7, en 30 que después de la neutralización se separa el producto



del medio líquido y se lava con un disolvente orgánico miscible con agua con un bajo punto de ebullición, y en tonces se seca.

5 9.- Un procedimiento según reivindicación 1, en el que el material es separado del medio líquido acidificado y vuelto a suspender en un medio líquido orgánico miscible en agua para la neutralización.

10 10.- Mejoras introducidas en la preparación de derivados del almidón que forman gel, caracterizadas por- que los mismos comprenden un almidón carboximético fi- namente dividido que contiene macromoléculas de almidón unidas juntamente a través de enlaces metiléster.

15 11.- Mejoras introducidas en la preparación de derivados de amilosa que forman gel, caracterizadas por- que los mismos comprenden una amilosa carboximética fi- namente dividida que contiene macromoléculas de amilosa unidas entre sí a través de enlaces metil éster.

12.- Un procedimiento para la fabricación de de- rivados carboximéticos a partir de amilosa o almidón.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de doce hojas, es - critas a máquina por una sola cara.

25

Madrid,

16 JUN 1954
[Handwritten signature]
29568