

EX-NL-III  
Br. 15840/64



312258

Núm. 312.258

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,  
sus territorios y plazas de soberanía,  
a favor de:

Coöperatieve Verkoop- en Productievereniging  
van Aardappelmeel en Derivaten "AVEBE" G.A.

entidad holandesa, domiciliada en VEENDAM,  
Holanda, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR PRODUCTOS DE  
REACCION DE ALMIDON Y CIANAMIDA"

=====

Inventor: Klaas Gerhard De Noord, Jan Potze  
y Lammert Muurman.

Prioridad: Solicitud de Patente en Gran Bretaña  
nº 15840/64 del 16 abril 1964.



312258

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a la fabricación de derivados de almidón solubles en agua fría. - - - - -

- 5. En el procedimiento de la invención un producto de reacción de almidón con cianamida, preparado bajo condiciones alcalinas acuosas, se gelatiniza, por lo menos, si durante la reacción el almidón no estaba ya presente como una solución coloidal, y se seca bajo condiciones tales que durante el secado tenga lugar solamente poca o ninguna formación de enlaces transversales. Así el material gelatinizado puede
- 10. laminarse en capas delgadas y secarse sobre tambores calentados a presiones atmosférica o reducida bajo ciertas condiciones, de forma que después de molido y eventualmente rehumedecido se obtiene un producto que se disuelve perfectamente en agua fría y que ha conservado su cationicidad. - - -
- 15.

Pueden utilizarse también otros métodos menos preferidos en los cuales se combinan la gelatinización y el secado a temperatura elevada, tales como gelatinización seguida por secado por pulverización. - - - - -

- 20. El objeto más importante de la invención es la producción de productos de reacción de almidón y cianamida solubles en agua fría, y es importante que las condiciones, du-

312258



rante el secado de los productos de reacción a temperatura elevada, se elijan de tal manera que se inhiba o se minimice la formación de enlaces transversales durante el secado.

- Si no se mantienen condiciones especiales durante la ge
5. latinización y el secado, se obtiene un producto por secado por tambor u otro secado a elevada temperatura en el que la formación de enlaces transversales ha progresado tanto que las finas escamas obtenidas después del molido de la película de almidón secado por secado por tambor, o las partículas
  10. obtenidas por otros métodos de secado, no pierden su coherencia cuando se dispersan en agua fría. En otras palabras estas partículas no se disuelven realmente para formar una solución coloidal, sino que solamente se hinchan. Un objeto de la invención es también la producción de derivados catiónicos del almidón, baratos, solubles en agua fría. Otro objeto es la producción de derivados de cianamida de almidón, secados por tambor, obtenidos a partir de almidones no modificados, de cocción espesa o media, amilosa o amilopéctina
  15. que son de importancia como aditivos finales húmedos en la
  20. fabricación de papel, que aumentan la retención de las cargas del tipo caolín y la de las fibras pequeñas, que presentan una alta retención propia sobre la hoja de papel, y que aumentan la resistencia del papel y no causan defectos debidos a los gases (ojos de pez). - - - - -
  25. Aún otro objeto es la producción de almidones de cocción espesa, media o clara para el tratamiento superficial de productos textiles y papel por ejemplo encolado o aprestado de

312258



fibras fabricadas a partir de resinas sintéticas, acabado de productos textiles, encolado o recubrimiento superficial de papel. - - - - -

5. Se harán evidentes otras utilizaciones potenciales en la industria, ya que en virtud de la carga positiva los productos de la invención presentan una afinidad hacia las partículas, superficies y moléculas cargadas negativamente. - -

10. Por medio de la expresión "almidón" se quieren indicar substancias amiláceas tales como el almidón no tratado, así como derivados del almidón que incluyen almidones hidrolizados, esterificados y eterificados. Estos almidones pueden ser derivados de cualquiera de las fuentes comerciales comunes como por ejemplo patata, maíz, maíz plástico ("waxy") y sagú. - - - - -

15. Es bien conocido que se han preparado, en el pasado, almidones con carga positiva. Así la memoria de patente británica nº 765.880 describe un método de preparación de éteres aminoalquilo terciarios no gelatinizados de almidón haciendo reaccionar una suspensión de almidón con haluros aminoetilo terciarios o 3 amino terciarios, 1.2 epoxipropanos  
20. bajo condiciones alcalinas acuosas. - - - - -

25. En la memoria de patente británica nº 854.161 se describe un método para producir almidón catiónico no gelatinizado en el cual se hace reaccionar una suspensión de almidón en agua con productos obtenidos a partir de aminas terciarias y epihalohidrinol. La reacción de almidón en forma

312259



de gránulo con cianamida de calcio o con cianamida bajo con  
diciones alcalinas se describe en la memoria de patente nor  
teamericana nº 3.051.699. - - - - -

- 5. La producción de derivados de almidón secados por tam-  
bor, incluyendo éteres y ésteres, es bien conocida en la in  
dustria del almidón. Un procedimiento para preparar éteres  
aminoalquilo terciarios de almidón secados por tambor se  
describe en la memoria de patente norteamericana nº 2.917.506.  
Los aminoéteres preparados según la memoria de patente bri-  
tánica nº 765.880 se secan por tambor. - - - - -

- 15. Mientras en la memoria de patente norteamericana nº  
3.051.699 se describen reacciones de almidón en forma gra-  
nular con cianamida, la reacción de la cianamida o la ciana-  
mida de calcio con soluciones coloidales en agua de varios  
polioles poliméricos se describe en la memoria de patente  
norteamericana nº 3.051.691. Sin embargo, no es conocido,  
hasta el momento, un procedimiento para preparar derivados  
de cianamida secados por tambor. - - - - -

- 20. Podría parecer que para obtener estos productos secados  
por tambor, todo lo que se necesita es combinar el procedi-  
miento mencionado anteriormente para preparar productos gra-  
nulares de reacción de almidón y cianamida y el procedimien-  
to bien conocido de gelatinizar y secar sobre tambores gira-  
torios calentados por vapor. - - - - -

- 25. No obstante, si un derivado granular de cianamida de al  
midón natural o de cocción media, que tenga un grado razona-

31225P



ble de substitución (0.025 o más alto) se suspende en agua a una concentración normal para productos de almidón preparados del mismo material bruto y esta suspensión se hace pasar entre tambores giratorios, calentados a una presión de vapor conveniente para la gelatinización y el secado subsiguiente de los productos de almidón, se obtiene una película de almidón que después del molido da un producto escamoso que, según el grado de substitución, peso molecular medio del material bruto utilizado, presión de vapor y otros factores, apenas se hincha o da partículas hinchadas que no pierden su coherencia cuando se dispersan en agua fría. - - - - -

5.

10.

Por otra parte los derivados amino terciarios mencionados anteriormente, por ejemplo el almidón de patata no modificado secado por tambor, se disuelven rápidamente en agua fría. - - - - -

15.

Se supone que la gran diferencia en el comportamiento físico entre los derivados de almidón amino terciarios catiónicos, secados por tambor, y los productos obtenidos cuando se secan por tambor los productos de almidón-cianamida no puede atribuirse a la reacción primaria entre el almidón y la cianamida, sino que debe ser el resultado de una reacción secundaria que da lugar a la formación de enlaces transversales. - - - - -

20.

Aunque no pueden explicarse las reacciones que pueden causar la formación de enlaces transversales de las moléculas de almidón, pueden indicarse algunas reacciones posibles que suprimirían la formación de enlaces transversales. Algunas

25.

312258

16



adiciones a la lechada o pasta del producto de reacción almidón-cianamida antes de secar por tambor no actúan o llevan a un descenso considerable del grado de substitución de los grupos catiónicos químicamente enlazados a las moléculas del polímero de almidón. - - - - -

5. Sorprendentemente, se ha hallado que el número de enlaces transversales formados durante el secado por tambor u otro secado a temperatura elevada, depende en una gran parte del pH de la suspensión o solución coloidal del derivado de almidón-cianamida que se hace pasar sobre los tambores giratorios calentados. La formación de enlaces transversales aumenta con el aumento de los valores del pH, incluso para valores por debajo de 7. Esto se hace evidente por medio de un aumento de la viscosidad, una disminución de la solubilidad y un aumento de la cantidad de nitrógeno químicamente fijado a las cadenas polisacáridas. - - - - -

10. Así, un derivado de cianamida de un almidón de patata modificado por ácido (grado de substitución, estimado a partir del contenido de nitrógeno, 0.030) no era realmente soluble en agua fría cuando se secó por tambor a un pH de suspensión de 4, pero se disolvió en agua fría cuando el pH de la suspensión era de 2.6, siendo iguales las otras variables.

15. Será evidente que estos productos que forman enlaces transversales durante el secado no son susceptibles sólo a los valores de pH utilizados, sino que también es importante el método utilizado para gelatinizar y secar. En general puede decirse que las temperaturas de secado no deberán ser más

20. Será evidente que estos productos que forman enlaces transversales durante el secado no son susceptibles sólo a los valores de pH utilizados, sino que también es importante el método utilizado para gelatinizar y secar. En general puede decirse que las temperaturas de secado no deberán ser más

312258



altas que lo necesario para una gelatinización y secado buenos. Tampoco el tiempo de gelatinización y secado deberán extenderse más de lo que es necesario. Sin embargo, dentro de límites razonables, los efectos de la temperatura y del tiempo de secado son relativamente pequeños. - - - - -

5.

Hay varias combinaciones de gelatinización y de secado que pueden utilizarse para preparar los productos solubles en agua fría de la invención. El método que se aplica frecuentemente para derivados de almidón se realiza como sigue:

10.

Una suspensión de almidón que puede contener sales u otros aditivos disueltos se hace pasar sobre rodillos calentados, en los que el almidón se gelatiniza, se lamina en capas delgadas y se seca. La película secada se muele al grado de finura deseado. En la mayor parte de los casos se prefiere la sucesión de operaciones siguiente: - - - - -

15.

Se hace reaccionar almidón con cianamida o cianamida de calcio en suspensión alcalina acuosa, preferentemente a temperaturas por debajo de 40°C y a valores de pH elegidos de tal modo que no tenga lugar hinchado o gelatinización durante las etapas de reacción y de lavado. Algunas veces será

20.

necesaria la adición de una sal que inhiba el hinchado. Cuando la reacción ha tenido lugar en la cantidad deseada, la suspensión acuosa se acidula a pH 2-3, el almidón se lava con agua, de forma que el producto se libere de la mayor parte de la sal presente en la suspensión. La etapa de lavado

25.

puede realizarse por medio de uno de los métodos industriales usuales, como por ejemplo en una batería de hidrociclo-

312258



1 1965

nes. El producto lavado se suspende de nuevo en agua y el pH de la suspensión se lleva al valor deseado, que queda por debajo de 4, y preferentemente por debajo de 3.5 para derivados de cianamida de almidones no modificados, de cocción espesa o media. - - - - -

5.

Para algunos productos puede omitirse la etapa de lavado. Aunque tendrá lugar alguna formación adicional de enlaces transversales a causa de que la urea y la dicianodiamida formadas a partir de la cianamida forman enlaces transversales, en cierta cantidad, en el almidón durante las etapas de reacción y secado, pueden obtenerse productos útiles sin purificarlos. Estos productos presentan buena cationicidad.

10.

La concentración de la suspensión que debe hacerse pasar sobre los rodillos calentados dependerá, por razones de propiedades del producto y de economía, de los productos que deban gelatinizarse y secarse. - - - - -

15.

Es necesaria una cantidad mínima de agua para la gelatinización; esta cantidad es mayor para los productos de almidón más viscosos. Para los derivados de cianamida la concentración puede elegirse en el mismo orden que es usual para los almidones a partir de los cuales se obtienen aquéllos, o algo más baja. - - - - -

20.

Para el calentamiento de los tambores se utilizarán preferentemente presiones de vapor entre 28 y 72 libras/pulgada cuadrada (aproximadamente, 2 y 5 kg/cm<sup>2</sup>). Las temperaturas de tambor algo más altas que las correspondientes a la presión de vapor dada no serán demasiado perjudiciales si se e-

25.



312258

lige bien el pH y si el tiempo de secado es corto. Las velocidades necesarias de tambor dependerán de la presión de vapor utilizada. - - - - -

- 5. Para el procedimiento de la invención no es generalmente necesaria una etapa independiente de gelatinización antes de que el almidón-cianamida sea transportado a los rodillos calentados y ello complicaría la etapa de secado. Puede ser útil cuando, por ejemplo, se combina una etapa de gelatinización continua a temperatura relativamente baja (y valores de pH por debajo de 7) con un proceso de secado por tambor que garantice tiempos de residencia cortos sobre los tambores. Para esta gelatinización continua se han desarrollado varios sistemas que son bien conocidos. - - - - -
- 10.

- 15. Hay productos para los cuales es necesaria esta variante de la técnica de secado por tambor. Ello sucede en el caso en que se desean grados de sustitución relativamente altos. Es posible, por ejemplo, realizar la reacción entre el almidón y la cianamida en presencia de una sal inhibidora con tal cantidad de cianamida que no tenga lugar un hinchado apreciable durante la reacción. Luego, sin embargo, durante las etapas de lavado o durante la reducción del pH al valor deseado para la etapa de secado, puede tener lugar hinchado. Este hinchado estará provocado por la pérdida de sales inhibidoras o por el cambio de grupos básicos débiles del almidón-cianamida a la forma de sal. Si se desean grados de sustitución muy altos será inevitable el hinchado durante la etapa de reacción. Luego no es posible el lavado. - - - - -
- 20.
- 25.

312258



La amilopectina obtenida por fraccionación del almidón de patata según el procedimiento de la patente británica nº 722.586 puede también hacerse reaccionar con cianamida o sus sales de metales alcalinotérreos. Puede usarse en la

5. forma floculada no secada. El producto obtenido puede lavarse. Se prefiere, aunque no es necesaria, antes del secado, una etapa del proceso independiente en la que la amilopectina se disuelve a valores de pH más bajos de 4. - - -

La amilopectina obtenida por medio del procedimiento mencionado anteriormente, así como también los almidones de viscosidad media o baja, pueden hacerse reaccionar después de la gelatinización o la disolución en agua. Pueden utilizarse la cianamida y sus sales de metales alcalinos o alcalinotérreos. - - - - -

15. La reacción de almidones de alta viscosidad después de la gelatinización no ofrece ventaja en los aspectos técnico y económico. La reacción en solución supone que el lavado no es posible. Algunos de los subproductos de reacción como urea y dicianodiamida causan la formación de enlaces

20. transversales adicionales durante el secado. - - - - -

Sin embargo se ha hallado que pueden obtenerse, por medio de este método, algunos productos muy útiles. - - - - -

El secado por tambor puede realizarse a presión reducida, que supone una temperatura reducida. Entonces se prefiere la pregelatinización. Además, bajo estas circunstancias

25. el límite superior del pH durante el secado puede ser algo más alto que cuando se seca a presión atmosférica. Este método

312250



todo es particularmente apropiado para derivados de almidón-  
cianamida de cocción media o clara que tengan un alto grado  
de sustitución. - - - - -

5. También pueden utilizarse para la etapa de secado los  
derivados de almidón-cianamida gelatinizados por secado por  
pulverización, pero ordinariamente no se prefiere por razo-  
nes técnicas y económicas. Se hace evidente que pueden em-  
plearse otros métodos de secado a temperatura elevada si se  
adaptan los valores del pH. - - - - -

10. Se deduce de la memoria y de los ejemplos siguientes  
que el pH de durante el secado es el factor más importante  
que hace posible obtener productos útiles. - - - - -

15. Los compuestos químicos de los que podría esperarse un  
efecto posible para evitar la formación de enlaces transver-  
sales, tales como aminas, óxido de etileno y alcoholes, de-  
muestran producir un descenso del porcentaje de grupos posi-  
tivos introducidos sin que la formación de enlaces transver-  
sales disminuya más que proporcionalmente. - - - - -

20. La adición de tales compuestos después de la neutraliza-  
ción, es decir antes de la fase de secado, no da tampoco por  
resultado una solubilidad mejorada de los productos secados.

25. Sin embargo, se ha hallado que algunas sales tenían en  
cambio un efecto favorable sobre la solubilidad, aunque no  
tenían efecto desfavorable sobre el grado de sustitución, pero  
sólo en combinación con valores de pH, antes del secado, por  
debajo de 5. - - - - -

15 ABR.



312258

Aunque con el proceso de secado de la invención no tiene lugar pérdida importante de la carga positiva de las moléculas de almidón a un pH bajo, tiene lugar un aumento del valor del pH durante el secado. Parece ser que esto acompaña

5. la formación de enlaces transversales, aunque aparece claramente de los experimentos que no hay una relación lineal entre la formación de enlaces transversales y el aumento de pH, independiente de las adiciones. - - - - -

La adición de ciertas sales hace posible aumentar el pH

10. a que se realiza la gelatinización y se inicia el secado, respectivamente. Las sales que son favorables a este respecto son las que compensan a un pH por debajo de un valor entre 2.5 y 4. - - - - -

Entre aquéllas existen, entre otras, el fosfato ácido

15. de sodio, el ortofosfato monosódico, el pirofosfato ácido de sodio, el pirofosfato disódico, el fosfato de aluminio y el sulfato de aluminio. Son sales que en ciertos casos, particularmente en combinación con amilopectina, tienen un efecto muy favorable sobre la solubilidad, el cloruro de calcio y

20. el cloruro de magnesio, aunque con ellas tiene lugar un aumento más bien considerable del pH. - - - - -

Los productos obtenidos por medio del secado de derivados de cianamida de amilopectina en presencia de cloruro de calcio tienen propiedades muy favorables, entre otras con res

25. pecto a la retención de cargas y a la retención de fibras en la fabricación de papel. - - - - -

La invención se ilustra adicionalmente en los ejemplos

312258

15



siguientes. - - - - -

Ejemplo 1

Se preparó una solución de cianamida por suspensión de 10 kg de cianamida de calcio cruda que no contenía aceite mi-

- 5. neral en 85 l de agua a 20°C, agitando durante 30 minutos, filtrando en un filtro giratorio de vacío, volviendo a suspender la costra del filtro en 35 l de agua y combinando los filtrados. La cianamida de calcio recuperada fué el 54% del peso del material crudo de partida, que era más del 95 % de la
- 10. cianamida de calcio presente. - - - - -

El filtrado se aciduló a pH 5 con ácido sulfúrico al 20 % y el sulfato de calcio precipitado se extrajo por filtración. La costra del filtro se lavó durante la filtración con aproximadamente 10 l de agua. El pH del filtrado se elevó a 11.3

- 15. con solución de hidróxido de sodio. - - - - -

Se suspendieron, en esta solución alcalina de cianamida, 100 kg de almidón de patata no modificado ( 20 % de humedad). La temperatura de reacción se mantuvo entre 20-24°C. La reacción se paró después de 12 horas. El pH de la lechada de al-

- 20. midón se redujo a 2.0 con ácido nítrico y se mantuvo a esta temperatura durante una hora. Inmediatamente antes de este descenso del pH con ácido nítrico se aciduló una muestra con HCl a pH 3, se lavó completamente y se analizó en su contenido de nitrógeno por análisis Kjeldahl. El contenido de nitrógeno hallado correspondió a 3.2 moles de N<sub>2</sub> por 100 unidades
- 25. de anhidroglucosa. El rendimiento de la reacción fué 25 %. La lechada acidulada de reacción se lavó en un juego de hidro

312258



ciclones y se filtró para separar el almidón y el agua. Se suspendieron de nuevo porciones de 5 kg de los productos en agua y se llevaron con ácido nítrico a los valores de pH dados después. La concentración de las lechadas se ajustó a 5. 17° Bè. Las lechadas se secaron por tambor bajo las condiciones dadas después, en la tabla 1. - - - - -

Tabla 1

	Número experimento	pH	presión vapor, p.s.i.	kg/cm <sup>2</sup>	velocidad tambor en r.p.m.
10.	1	6.0	36	2.5	4
	2	4.0	36	2.5	2
	3	4.0	72	5.0	4
	4	4.0	36	2.5	4
	5	3.0	36	2.5	4
15.	6	3.0	72	5.0	4
	7	2.0	36	2.5	4
	8	1.6	36	2.5	4

Las películas de almidón secadas se trituraron y se tamizaron, de forma que se eliminaran las partículas mayores de 3 mm. - - - - -

Se suspendieron 6 gramos de cada producto obtenido en 300 ml de agua a 20°C. Sólo el producto del experimento 8, en que el pH era 1.6, se disolvió suficientemente para ser completamente satisfactorio. Con él la solución coloidal era una pasta espesa, que no contenía restos visibles de partículas indisueltas. Todos los otros productos no se disol-



vieron en la cantidad deseada. - - - - -

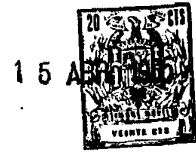
- El producto del experimento 1 dió una suspensión de partículas hinchadas que parecían hielo molido fundente y tenía más formación de enlaces transversales que todos los otros productos obtenidos. El producto del experimento 4, disuelto muy incompletamente, ya era algo mejor que el de los experimentos 2 y 3. El producto del experimento 5 se di solvió mejor que el del experimento 6. Ambos eran considerablemente mejores que los de los experimentos 2, 3 y 4.
5. Aunque el producto del experimento 7 no se disolvió suficientemente era enteramente satisfactorio puesto que si bien no dió una pasta completamente homogénea, podía ser útil para algunos fines industriales. - - - - -
- 10.

Ejemplo 2

15. Se preparó un derivado de cianamida de un almidón de patata medio cocido haciendo reaccionar un almidón de patata modificado por ácido de viscosidad Scott 15<sup>1</sup>-25/280 de 32 segundos con cianamida de calcio. - - - - -

20. Se preparó una solución de cianamida de calcio suspendiendo 12 kg de cianamida de calcio no oleosa cruda en 80 l de agua a 20°C, agitando durante media hora, y luego filtrando sobre un filtro giratorio de vacío mientras se rociaba con agua. La cianamida de calcio recuperada fué 53 % del peso del producto crudo. - - - - -

25. Se añadió agua al filtrado para aumentar el volumen a



312258

130 l y el pH se ajustó a 11.5. Se suspendieron 100 kg del almidón modificado por ácido ( 18 % de humedad) en esta solución y se ajustó el pH a 11.0. - - - - -

La temperatura de reacción se mantuvo entre 20-24°C.

5. La reacción se paró después de 12 horas. Se tomó una muestra y se redujo el pH de la misma a 3, con HCl. - - - - -

El contenido de nitrógeno correspondió a 4.1 moles de N<sub>2</sub> por 100 unidades de anhidroglucosa. El rendimiento de la reacción fué 26 %. - - - - -

10. El pH de la lechada de reacción se redujo a 2.0 con ácido nítrico. Después de una hora el producto se lavó como en el ejemplo 1 y se filtró. Se suspendieron de nuevo porciones de 5 kg del producto en agua y se llevaron al pH dado después con ácido nítrico. Las concentraciones de las le-

15. chadas se ajustaron a 20% Bè. Las lechadas se secaron por tambor bajo condiciones como las dadas después en la tabla 2.

Tabla 2

	Número experimento	pH	presión vapor p.s.i.	vapor <sub>2</sub> kg/cm <sup>2</sup>	velocidad tambor en r.p.m.
20.	1	4.0	72	5.0	5
	2	4.0	36	2.5	2
	3	4.0	28	2.0	4
	4	2.3	72	5.0	4
	5	2.3	48	3.5	6
25.	6	2.3	48	3.5	4
	7	2.3	28	2.0	4
	8	3.4	48	3.5	4

312258



Las películas de almidón se trituraron y se tamizaron como en el ejemplo 1. De todos los productos obtenidos se añadieron 25 gr a 250 ml de agua corriente a 20°C. - - - -

5. Los productos de los experimentos 1, 2 y 3 no se disolvieron en soluciones coloidales uniformes. - - - - -

Los productos de los experimentos 4, 5, 6 y 7 se disolvieron todos fácilmente en una pasta uniforme más bien clara.

El producto del experimento 8 no se disolvió en una solución coloidal uniforme. - - - - -

10. Las viscosidades de los productos de los experimentos 4,5, 6 y 7 disueltos en agua a 20°C a la relación de 10 partes de almidón de 6 % de contenido de humedad en 100 partes de agua se midieron con un viscosímetro Brookfield tipo RVF a 20 vueltas por minuto a 20°C. - - - - -

15.

<u>Número de experimento</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>
viscosidad en cps después 1 hora	760	408	692	384
" " " " 24 horas	480	284	400	308

20. Dado que normalmente una viscosidad más baja para productos de almidón de viscosidad media o baja supone una solución coloidal mejor dispersada, estos resultados ilustran la tendencia de que las temperaturas de secado más altas y los tiempos más largos de secado aumentan la formación de enlaces transversales durante el secado. Sin embargo el efecto es aún pequeño en comparación con el del valor del pH de

25. la suspensión de almidón antes del secado. - - - - -

312258



Ejemplo 3

El derivado de cianamida de almidón de patata modificado por ácido del ejemplo 2 se seca también a presión reducida sobre tambores calentados por agua situados en una cámara de vacío. - - - - -

5.

Cuando se secan suspensiones de almidón a presión reducida deben tomarse algunas precauciones. - - - - -

Una de ellas es que la presión no debe reducirse demasiado, dado que entonces el agua se evapora demasiado rápidamente de la suspensión entre los rodillos, de forma que queda insuficiente agua para la gelatinización. Se dispersaron 300 g de almidón en agua hasta una suspensión de 18<sup>g</sup> Bè; se redujo el pH a 2.2 con ácido nítrico. - - - - -

10.

Esta suspensión se gelatinizó y se secó en un secador de tambor al vacío, de laboratorio. El vacío se mantenía aproximadamente a 350 mm Hg por conexión lateral de la cámara con una conducción de vacío. La temperatura de los rodillos calentados por agua se mantenía a 96°C y la velocidad del tambor era de 2 vueltas por minuto. Los productos obtenidos se disolvieron en agua a temperatura ambiente en una pasta uniforme más bien clara. - - - - -

15.

20.

Ejemplo 4

Se preparó un derivado de cianamida de almidón de maíz de cocción media, haciendo reaccionar un almidón de maíz modificado por ácido de una viscosidad Scott 15'-25/280 de 29 se-

25.

312258



gundos con cianamida de calcio bajo condiciones similares a las del ejemplo 2. Se obtuvo un derivado no gelatinizado que presentó, cuando se purificó y analizó como se ha indicado en el ejemplo 2, un aumento del contenido de nitrógeno correspondiente a 4.0 moles de N<sub>2</sub> por 100 unidades de anhidroglucosa. - - - - -

Este producto se secó al tambor bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 2. Los resultados correspondieron a los del ejemplo 2. Sólo los productos obtenidos en los experimentos 4, 5, 6 y 7 se disolvieron en soluciones homogéneas uniformes, que fueron sin embargo, menos claras que las de los experimentos correspondientes del ejemplo 2. - - - - -

Ejemplo 5

Se preparó un derivado de cianamida de almidón de tapioca modificado por ácido, que tenía una fluidez de borax de 30, haciendo reaccionar almidón de tapioca modificado por ácido con cianamida en solución alcalina. La solución de cianamida de calcio se preparó como en el ejemplo 1. - - - - -

La solución de cianamida se obtuvo reduciendo el pH de la solución a 5.0 con CO<sub>2</sub>. Se utilizaron las mismas proporciones moleculares de almidón y de cianamida de calcio que en el ejemplo 1. Las condiciones de reacción y la etapa de purificación se eligieron también iguales. El producto tenía un contenido de nitrógeno de 3.1 moles de N<sub>2</sub> por 100 unidades de anhidroglucosa. - - - - -

Las lechadas de este derivado de cianamida se secaron



312258

al tambor bajo condiciones como las dadas en la tabla 3. - -

Tabla 3

	Número experimento	pH	presión vapor p.s.i.	kg/cm <sup>2</sup>	velocidad tambor en r.p.m.
5.	1	4.0	36	2.5	4
	2	3.0	36	2.5	4
	3	3.0	24	1.7	4
	4	1.8	24	1.7	4

10. Sólo el producto del experimento 4 se disolvió suficientemente en agua a temperatura ambiente. - - - - -

El producto dió, como solución al 7 % en agua fría, una pasta espesa uniforme. - - - - -

Ejemplo 6

15. Se hidroxietiló almidón de maíz modificado por ácido del mismo grupo que el utilizado en el ejemplo 4, en suspensión acuosa con óxido de etileno. - - - - -

El producto obtenido tenía un grado de sustitución de 0.062 según se determinó por medio del método Morgan-Lortz.

20. El éter de almidón secado (15 % de contenido de humedad) se hizo reaccionar con cianamida de calcio exactamente bajo las mismas condiciones que las utilizadas en el ejemplo 4. El derivado no gelatinizado obtenido presentó un aumento de contenido de nitrógeno correspondiente a 3.8 moles de N<sub>2</sub> por 100 unidades de anhidroglucosa. - - - - -

3 1 2 2 5 9



Se realizó el secado por tambor en varias porciones bajo las mismas condiciones que en el ejemplo 4. Las solubilidades de los productos obtenidos correspondieron a las del ejemplo 4. - - - - -

5. Los productos que se disolvieron en agua fría dieron una pasta algo más clara y menos turbia que los obtenidos en los experimentos correspondientes del ejemplo 4. - - - - -

Ejemplo 7

10. Se preparó un derivado de cianamida de amilopectina como sigue. Se obtuvo amilopectina por precipitación de la misma a partir de una solución de almidón por adición de sal a esta solución según el principio de fraccionamiento del almidón descrito en la patente británica 722.586. - - - - -

15. Según este procedimiento primero se precipita la amilosa a partir de una solución de almidón por adición de sulfato de magnesio a la misma. - - - - -

Después de la separación de la amilosa a partir de la solución, la amilopectina se precipita por adición de más sal. Se obtiene como material escamoso insoluble en agua fría. - -

20. El material escamoso obtenido se lavó y liberó de sal y subsiguientemente se suspendió en una solución preparada de cianamida de calcio, preparada según el procedimiento indicado en el ejemplo 2. Se suspendió amilopectina (1500 kg de substancia seca) en una solución de cianamida de calcio obtenida a partir de 210 kg de cianamida de calcio bruta, que contenía 101 kg de cianamida de calcio (como CaNCN). - - - - -

- 23 312258



5. La solución se ajustó a un pH de 10.0 antes de la adición de amilopectina a fin de evitar el hinchado del material escamoso. Después de haber añadido toda la amilopectina, se aumentó el pH a 10.5 por adición de una solución de sosa cáustica al 3 %.

La suspensión obtenida tenía una concentración de amilopectina de 18 %. La reacción se continuó durante 19 horas, la temperatura se mantuvo a 23-25°C y durante la reacción el pH aumentó a 11.1.

10. La reacción se acabó ajustando el pH a 2.5 por medio de ácido clorhídrico adicional al 20 %.

El contenido de nitrógeno de una muestra cuidadosamente lavada correspondió a 4.2 moles de  $N_2$  por 100 unidades de anhidroglucosa. La suspensión se dividió en varias porciones :

15. A. Se filtraron 1000 l de la suspensión; la costra del filtro no se lavó. El producto escamoso de reacción se disolvió subsiguientemente en agua a 75-80°C en una solución al 25 %, cuyo pH se ajustó a 2.2.

20. La solución se alimentó continuamente a un secador de tambor y se secó aproximadamente a 3.0 atm. La película secada se molió, de forma tal que se produjeran predominantemente partículas de diámetro mayor de 0.5-2 mm.

25. B. Se trataron 1000 l de suspensión de la misma forma que en el ejemplo A, con la sola diferencia de que el pH se ajustó a 2.6.

312258

15



- C. Se ajustaron 2000 l de suspensión a un pH de 2.2, se filtraron y la costra del filtro no se lavó. - - - - -

El material se alimentó a un tambor de secado en forma no gelatinizada, se gelatinizó allí y luego se secó inmediatamente. - - - - -

5. Este proceso es usual en la industria de los derivados del almidón. - - - - -

Los tambores de secado se calentaron por medio de vapor aproximadamente a 3.0 atm. - - - - -
  
- 10. D. Se filtraron 1000 l de suspensión y la costra del filtro se lavó con mucha agua. Nuevo tratamiento exactamente como en el experimento A. - - - - -

E. Se filtraron 1000 l de suspensión y la costra del filtro se lavó exactamente como en el experimento D. Nuevo tratamiento exactamente como en el experimento B. - - - - -

15. Se determinó de nuevo, después del secado, el contenido de nitrógeno enlazado de todos los productos. - - - - -

Para ello primero tuvo que precipitarse la amilopectina positiva de la solución a fin de efectuar el lavado. - - - - -
  
- 20. Ello se hizo disolviendo 20 g del producto secado en 200 cm<sup>3</sup> de agua. - - - - -

Durante la agitación se añadió lentamente tal cantidad de una solución de sulfato de magnesio al 50 % que el derivado de amilopectina empezó a formar flóculos. - - - - -
  
- 25. Las suspensiones obtenidas con ello se agitaron durante



20 horas, después de lo cual el derivado de amilopectina pudo lavarse muy bien con agua fría. - - - - -

En la tabla siguiente se indican las características más importantes de los productos secados al tambor obtenidos.

5. Tabla 4

	A	B	C	D	E
pH antes secado tambor	2.2	2.6	2.2	2.2	2.6
pH después secado tambor	3.7	4.0	3.7	3.5	3.8
propiedades solución después 30 minutos	uniforme muy ligera cohesiva	cohesiva no uniforme disuelta incompletamente	uniforme muy ligera cohesiva	uniforme no cohesiva	cohesiva disuelta incompletamente
viscosidad Brookfield solución 9 % a 20°C y 20 rp.m.; c.p.s.	200	1400	180	140	1100
contenido N <sub>2</sub> después lavado (d.s. aparente)	4.2	4.1	4.2	4.0	4.0

Ejemplo 8

20. Este ejemplo ilustra la influencia del cloruro de calcio. Se neutralizaron 100 l de suspensión, obtenida después de acabar la reacción descrita en el ejemplo 7, y se ajustaron a un pH de 3.5 por adición de ácido clorhídrico acuoso al 10 %. - - - - -

25. De esta solución se tomaron algunas porciones, cada una apta en cierta manera para el secado por tambor. - - - - -

Se ajustaron 20.0 l de la suspensión a un pH de 2.5, y se filtraron pero la costra del filtro no se lavó. - - - - -



312258

El producto escamoso se disolvió a 75°C en una solución al 25%. - - - - -

5. Se añadieron, a esta solución, 250 g de solución de cloruro de calcio al 40 %, esto es aproximadamente 2 % calculado sobre la substancia seca. - - - - -

La solución se dividió en tres porciones. - - - - -

La porción A se ajustó a un pH de 2.2, la porción B a un pH de 2.7 y la porción C a un pH de 3.0. - - - - -

10. Se ajustaron de nuevo 20.0 l de la suspensión a un pH de 2.5, se filtraron y la costra del filtro se lavó. - - - - -

Subsiguientemente, exactamente como en el caso precedente, el producto filtrado se disolvió en una solución al 25 %. De nuevo se añadieron 250 g de solución de cloruro de calcio al 40 %. - - - - -

15. Esta solución fué también dividida en tres porciones C, D y E, respectivamente, y se ajustaron al mismo pH que A, B y C. - - - - -

20. Se ajustaron de nuevo 10.0 l de la suspensión a un pH de 2.5, se filtraron y se lavaron y el producto filtrado se disolvió hasta una solución al 25 %. Se añadieron 250 g de la solución de cloruro de calcio, o sea 4 % calculado sobre la substancia seca. - - - - -

El pH de la solución se ajustó a 3.0. - - - - -

Todas estas soluciones se secaron por tambor a 3.5 atm.

312258



y 4 revoluciones por minuto. - - - - -

El comportamiento de disolución y la viscosidad se indican en la tabla siguiente. - - - - -

Tabla 5

	A	B	C	D	E	F	G
5. pH antes secado	2.2	2.7	3.0	2.2	2.7	3.0	3.0
pH después secado tambor	3.8	4.2	4.6	3.5	3.9	4.1	4.2
10. viscosidad Brookfield solución 9 % a 20°C y 20 r.p.m.	84	280	700	56	220	400	270
15. solución después 30 minutos	disuelta uniforme	disuelta uniforme	disuelta incompletamente	disuelta uniforme	disuelta uniforme	casi disuelta completamente	disuelta completamente

Ejemplo 9

20. La influencia de distintas adiciones de sal a las propiedades de disolución de los productos secados por tambor obtenidos a partir de un derivado de cianamida de almidón de patata descompuesto por ácido se ilustra en este ejemplo. - - - - -

El material de partida tenía una viscosidad Scott de 15' de 29 segundos con una relación almidón-agua de 25:280. -

25. Se pusieron 15 kg de almidón descompuesto por ácido (19.5 % de humedad) en 13 l de una solución de cianamida de calcio que tenía un contenido de 56.4 g por l, diluida por 3.0 l de agua. El pH de partida era 10.7. La temperatura,



22°C. - - - - -

La reacción se continuó durante 19 horas, manteniéndose la temperatura a 20-23°C. - - - - -

5. Después de ello tuvo lugar una neutralización, por adición de ácido clorhídrico al 30 %, a un pH de 3.0 y el producto obtenido se lavó completamente. - - - - -

El producto obtenido tenía un grado de substitución aparente de 0.545, calculado según el N<sub>2</sub>. - - - - -

10. La suspensión lavada se secó en una corriente de aire caliente en un llamado secador neumático hasta un contenido de humedad de 19.5-20.5 %. Este método, usual en la industria europea del almidón, tiene la ventaja de que proporciona un secado muy rápido, a una baja temperatura restringiéndose la formación de enlaces transversales. - - - - -

15. El producto, exactamente como todos los productos de almidón normales secados de esta manera, no gelatinizado y solamente soluble en agua caliente, se disuelve rápidamente en una pasta uniforme de almidón. - - - - -

20. Se secaron muestras de 1000 g de este derivado de cianamida de almidón de patata descompuesto por medio de ácido sobre tambores calentados por vapor a varios valores de pH tanto con adición de sales como sin esta adición. - - - - -

Las composiciones de la suspensión fueron : - - - - -

25. a. 1000 g de derivado de almidón (20 % de humedad); 1600 ml de agua; sin adición; pH 2.7. - - - - -



312258

- b. 1000 g de derivado de almidón (20 % de humedad); 1600 ml de agua; 3 %  $\text{CaCl}_2$ ; pH 2.7. - - - - -
- c. 1000 g de derivado de almidón (20 % de humedad); 1600 ml de agua; 5 %  $\text{CaCl}_2$ ; pH 2.7. - - - - -
- 5. d. 1000 g de derivado de almidón (20 % de humedad); 1600 ml de agua; 0.5 % de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ; pH 3.2. - - - - -
- e. 1000 g de derivado de almidón (20 % de humedad); 1600 ml de agua; 2 % de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; pH 3.0. - - - - -
- 10. f. 1000 g de derivado de almidón (20 % de humedad); 1600 ml de agua; 5 % de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ; pH 3.0. - - - - -
- g. 1000 g de derivado de almidón (20 % de humedad); 1600 ml de agua; 5 % de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , pH 2.5. - - - - -
- h. 1000 g de derivado de almidón (20 % de humedad); 1600 ml de agua; 5 % de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; pH 2.5. - - - - -

15. Todos estos productos se gelatinizaron y se secaron sobre tambores calentados por vapor de agua de 3.5 atm. a 5 r. p.m. - - - - -

20. La película de almidón obtenida se desintegró en partículas que tenían un diámetro más grande que aproximadamente 2 mm. - - - - -

Estas partículas se suspendieron por agitación en agua corriente a 20°C a la relación de 1 parte de substancia seca de almidón por 10 partes de agua. - - - - -



Tabla 6

Número	pH antes secado	pH después secado	Viscosidad Brookfield solución 9 % después 30 min. (20°C) cps	Propiedades solución	
5.					
	a.	2.7	4.3	2300	disuelta incom- pletamente no uniforme
10.					
	b.	2.7	4.7	260	disuelta comple- tamente dentro 15 minutos
	c.	2.7	5.0	96	disuelta comple- tamente dentro 15 minutos
15.					
	d.	3.2	3.9	150	disuelta comple- tamente dentro 15 minutos
20.					
	e.	3.0	4.4	7200	queda sucia de las partículas hinchadas
	f.	3.0	4.3	7000	queda sucia de las partículas hinchadas.
25.					
	g.	2.5	3.4	6200	queda sucia de las partículas hinchadas
30.					
	h.	2.5	3.0	5800	queda sucia de las partículas hinchadas

Viscosidad medida con viscosímetro Brookfield tipo R.V.F.  
a 20°C y 20 r.p.m. - - - - -

Aparece de ello que el cloruro de calcio y el sulfato de  
aluminio tienen un efecto favorable sobre la solubilidad. - -

35. Que no se trata solamente de mantener un bajo pH puede de-  
ducirse del efecto desfavorable de la adición de fosfato ácido  
de sodio y de pirofosfato ácido de sodio. - - - - -

312258



5. Como se deduce del ejemplo 10, hay, en cuanto al efecto de estos fosfatos, una diferencia típica entre los casos en que se tratan, sobre el tambor, productos no gelatinizados, y los casos en que los fosfatos se añaden a derivados de cianamida de almidón ya gelatinizados o disueltos respectivamente. - - - - -

Ejemplo 10

10. Este ejemplo se refiere al secado de un derivado de cianamida de amilopectina que ha sido obtenido tratando amilopectina disuelta con una solución de cianamida de calcio. Todos los subproductos de la reacción quedan en la solución durante el secado. - - - - -

15. La amilopectina, que se obtiene primero como un material escamoso y ha sido obtenida de acuerdo con el ejemplo 8, se lava y se disuelve a 75°C hasta una solución al 35 % y se enfría a 44°C. - - - - -

20. A 50 kg de esta solución de amilopectina enfriada se añaden 19.0 l de una solución de  $Ca(HNCO)_2$ , que contiene 92 g de cianamida de calcio por litro (como  $CaNCN$ ), y que tiene una temperatura de 29°C. - - - - -

El pH de partida se ajustó a 10.5, inmediatamente después de la adición de la solución de reactivo. La temperatura de reacción se mantuvo a 40-42°C. La reacción se paró después de 100 minutos por disminución del pH a 3.5. - - - - -

25. Previamente se tomó una muestra de 500 cc de la solución

31225a



con la cual se continuó la reacción hasta un período total de reacción de tres horas, después de lo cual se neutralizó a un pH de 3.5. - - - - -

5. Con las mismas proporciones de amilopectina y reactivo la reacción se realizó también a un pH de partida de 5.0 y 8.0 respectivamente con cantidades de 1 litro. - - - - -

10. La influencia del pH sobre el curso de la reacción aparece de la tabla siguiente, en la cual el grado de sustitución aparente se ha indicado, como porcentaje de grupos que contienen N<sub>2</sub> por 100 unidades de anhidroglucosa. Para la determinación del contenido de nitrógeno según Kjeldahl, primero se floclularon todas las muestras y se lavaron como se ha descrito en el ejemplo 7. - - - - -

Tabla 7

15. Grupos N<sub>2</sub> por 100 unidades de anhidroglucosa

pH partida	Después 30 min.	Después 60 min.	Después 90 min.	Después 100 min.	Después 120 min.	Después 180 min.	pH final
5.0	0	0	0	0	0	0	--
8.0	0.75	0.70	0.66	-	0.66	-	10.3
20. 10.5	3.2	4.9	--	6.1	5.9	3.6	11.0

De esto puede deducirse que contrariamente a lo que podría esperarse considerando la patente norteamericana 3.051.691 no tiene lugar reacción útil a 40°C con un pH de reacción efectivo por debajo de 9. - - - - -

25. La solución obtenida después de un período de reacción de 100 minutos se utilizó para cierto número de experimentos

312253



en seco. -----

La solución se dividió en porciones de 1500 gramos que se ajustaron cada una al pH deseado antes de secarlas, por cuanto en cierto número de experimentos se habían añadido sales, lo u  
5. no y lo otro tal como se indica en la tabla siguiente. -----

Estas soluciones se secaron sobre un secador de tambor y se calentaron bajo una presión de vapor de tres atmósferas a 6 revoluciones por minuto. -----

Tabla 8

10.	Número experimento	pH antes secado	adiciones	pH después secado	Viscosidad Brookfield solución 9% a 20°C después 30 min. cps	Propiedades solución
15.	1	2.2	ninguna	4.5	280	uniforme completamente disuelta dentro 15 min
	2	2.5	ninguna	4.8	460	uniforme disuelta dentro 30 min.
20.	3	3.0	ninguna	5.0	1400	incompl. disuelta
	4	5.0	ninguna	5.6	2000	incompl. disuelta
25.	5	8.0	ninguna	7.7	3800	no homogénea incompl. disuelta
	6	2.5	3% CaCl <sub>2</sub>	5.0	180	uniforme completamente disuelta.
30.	7	2.7	5% CaCl <sub>2</sub>	5.2	180	uniforme completamente disuelta
35.	8	2.5	5% NaCl	5.0	1400	no homogénea incompl. disuelta

312259



	9	2.5	3% MgCl <sub>2</sub>	5.0	140	homogénea completa- mente disuelta
	10	2.5	5% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5.2	1200	no homogénea
5.	11	2.5	5% Mg SO <sub>4</sub>	5.2	800	incompl. disuelta casi disuelta pero cohesiva
	12	3.0	1% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	--
	13	3.0	3% Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-	-	--
10.	14	2.7	2% NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4.3	400	uniforme, disuelta dentro 15 min.
	15	3.2	2% NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	4.5	700	uniforme, disuelta dentro 15 min
	16	3.5	5% NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	3.8	132	uniforme, disuelta dentro 15 min
15.	17	2.7	2% Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3.8	140	uniforme, disuelta dentro 15 min

20. La adición de sulfato de aluminio es muy poco práctica, especialmente debido a que inmediatamente después de la adición, incluso si solamente se añade el 1%, la solución se gelifica como consecuencia de lo cual el transporte al tambor de secado se convierte en un problema. La gelificación se debe a los grupos fosfato de amilopectina de almidón de patata.

25. Se verá de estos resultados que es posible obtener un derivado de cianamida soluble en frío que se disuelve completa y rápidamente, a pesar de la presencia de impurezas, que reaccionan con el almidón bajo las condiciones de secado. - - - -

La adición de algunas sales, por ejemplo cloruro de calcio u orto o pirofosfato de monoalcalino produce un aumento del pH posible de partida. - - - - -

30. Ejemplo 11

La disminución de la temperatura de secado, efectuando es

312258



te secado a una presión subatmosférica, ofrece la posibilidad de aumentar el pH de partida, y también de obtener un buen producto de disolución. - - - - -

5. Una pequeña porción del derivado de cianamida neutralizado del ejemplo 10, con un grado de sustitución aparente de 0.061 se seca también sobre un pequeño secador de tambor al vacío que tiene un diámetro de tambor de 15 cm y una longitud de 20 cm. - - - - -

10. La solución se alimentó continuamente por medio de una homba de dosificado entre los dos tambores de secado, que aquí se calentaban con agua. - - - - -

Las condiciones eran :

15. pH 3.75; 3 % de  $CaCl_2$ ; temperatura del agua del tambor de secado : entrada 64°C, salida 53°C; vacío 55 mm absolutamente; velocidad de los tambores giratorios : 0.2 revoluciones por minuto. - - - - -

20. La velocidad de los tambores es muy baja, pero en cambio se obtuvo una buena película de almidón, que después de trituración se disolvió rápidamente en agua a 20°C utilizando 1 parte de substancia seca de almidón respecto a 10 partes de agua. - - - - -

La viscosidad ascendió, después de 30 minutos, a 140 centipoises. En este proceso el pH es menor que cuando se seca a presión atmosférica, a saber hasta 4.25. - - - - -

25. Ejemplo 12

Los productos que se han obtenido con los experimentos

312258



de los ejemplos precedentes se juzgan substancialmente sobre la solubilidad en agua fría. - - - - -

5. Es evidente por sí mismo que los productos obtenidos tienen una buena cationogenidad. Esta propiedad no desaparece cuando el producto se almacena. - - - - -

Por ello el contenido de nitrógeno es una indicación notable; sin embargo, la cationogenidad se ilustra mejor por medio de los experimentos en los cuales la carga positiva causa un efecto físico. - - - - -

10. En este ejemplo la capacidad de floculación se indicará con respecto a arcilla de revestimiento (un disco tipo Dinky). - - - - -

15. Para este fin se sitúan 6 vasos altos llenados con 1000 cc de agua bajo un aparato de agitación especialmente construido para esto, y se añaden 10.00 gr de arcilla por medio de agitación. - - - - -

La suspensión se agita a una velocidad de agitación constante de 25 vueltas por minuto durante 10 minutos. - - -

20. Con cada grupo de 6 ensayos de floculación se dejó siempre un vaso sin adición de almidón. - - - - -

25. En la primera serie de ensayos, en un período de 10 minutos, se añadieron 10.0 ml de una solución de almidón al 0.3 % después de lo cual se continuó la agitación 10 minutos con la misma velocidad de agitación de 25 revoluciones por minuto. - - - - -



Después de esto, la agitación se paró para dar a los sólidos la posibilidad de precipitar. Del líquido anterior se tomaron muestras después de 20 minutos, en las que se midió la transmisión a 425 mμ contra agua destilada según norma. - -

5. Se midió con un espectrofotómetro Zeiss en cubetas de 1 cm. Esta serie de experimentos se repitió con la adición de almidón reducida a 5.0 ml. - - - - -

Además se ensayaron algunos almidones no catiónicos. Los resultados se indican en la tabla siguiente. - - - - -

10. Tabla 9

	<u>Producto</u>	<u>Transmisión en % de agua destilada</u>	
		10.0 ml de solución	5.0 ml de solución
	ninguno	43	37
	almidón patata no modificado	63	53
15.	almidón de maiz no modificado	48	42
	hidroxietiléter de almidón	32	24
	modificado por ácido del ejemplo 2 (d.s. 0.09)		
	almidón de patata secado por tambor	60	52
20.	amilopectina	43	37
	ejemplo 2, experimento 5	91	90
	ejemplo 5, experimento 4	90	89
	ejemplo 6, experimento 7	90	87
	ejemplo 7, experimento D	92	91
25.	ejemplo 8, experimento A	92	91
	ejemplo 9, experimento d	91	90
	ejemplo 10, experimento 7	95	95
	id. después 3 meses	94	94



ejemplo 10, experimento 17	93	91
dietilaminoetiléter de almidón de patata secado por tambor (d.s. 0.031)	94	94

5. Este éter, mencionado últimamente, es de un tipo utilizado extensamente en los Estados Unidos, pero basado entonces en almidón de maíz. - - - - -

Ejemplo 13

10. Aunque se utiliza también almidón positivo (catiónico) como floculante en minería, su aplicación más importante hasta ahora es como agente de retención en la industria del papel.

15. La adición de un pequeño porcentaje de almidón positivo durante la formación de una hoja de papel sobre la tela, en la fábrica de papel, da por resultado una reducción importante del porcentaje de fibras pequeñas en las aguas blancas, mientras que en la adición de arcilla a las fibras desfibradas, esta arcilla es también mucho mejor retenida, a causa de que está floculada. - - - - -

20. El último hecho se ilustra en la serie de ensayos siguientes. - - - - -

Celulosa de madera blanqueada al sulfito se desfibra en un desfibrador de laboratorio a 22° Schopper-Riegel. - - - -

25. A 1.5 l de una suspensión al 1 % de esta celulosa desfibrada, se añadió 20 % de caolín calculado sobre el material seco de celulosa, con agitación, después de lo cual el pH se ajustó a 4.5, con ácido sulfúrico diluido. Después de 5 minu-

312258



tos de agitación se añade una solución al 1 % del almidón en cuestión mientras se agita moderadamente de modo que esté presente el 0.2 % de almidón, calculado sobre la fibra secada. Inmediatamente después de la adición del almidón se forman siempre 10 hojas de papel, escurriendo la suspensión en un aparato de formación de hojas. - - - - -

Las hojas se enumeraron en el orden de preparación. El contenido total de cenizas en las hojas 3, 5 y 7 se determinó después del secado, lo cual es una medida de la retención de la carga. - - - - -

Tabla 10

	<u>Tipo de almidón</u>	<u>Contenido de cenizas %</u>
	almidón de desfibrador secado por tambor (producto comercial basado en almidón de patata)	6.1
15.	Ejemplo 2, experimento 5, después de 6 meses de almacenaje de la muestra	8.6
	Ejemplo 9, experimento c	8.9
	Ejemplo 9, experimento d	9.5
	Ejemplo 10, experimento 7	10.9
20.	Id., la misma solución usada después de tres días	10.7
	Id., con solución preparada después de almace- naje de la muestra durante 3 meses	11.0
	Ejemplo 10, experimento 16	10.3
	Ejemplo 10, experimento 17	10.2
25.	Dietileter, secado por tambor, de almidón de patata (d.s. 0.031)	11.2

Es evidente que la invención puede aplicarse a otros derivados

312258

15 A



de almidón que los mencionados en los ejemplos anteriores y con otras proporciones de almidón-cianamida que serán evidentes a cualquier entendido en la materia. - - - - -

5. Los productos no son solamente apropiados como agente de retención en la industria del papel, sino que también pueden aplicarse como agente de floculación para la industria de la minería, como encoladores y acabadores textiles. - - -

10. Los productos viscosos bajos son muy apropiados como adhesivos, por ejemplo para bolsas múltiples incluso en combinación con urea o resinas de melaminaformaldehídos o aldehídos.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

15. 1.- Procedimiento para fabricar productos de reacción de almidón y cianamida, en especial para fabricar productos de reacción secados al aire completamente solubles en agua fría que permanecen solubles cuando se almacenan durante un largo tiempo en forma seca y actúan de forma permanente como un coloide que tiene una carga positiva, caracterizado porque se hacen reaccionar productos obtenidos de almidón, o productos derivados del mismo que tienen también propiedades coloidales indicados a continuación como almidón, con cianamida o sales de metal alcalino o alcalino térreo de la misma en un medio alcalino acuoso, si es necesario se gelatinizan o disuelven en agua respectivamente y a continuación o simultáneamente se se-

20.

25.

312258



can a temperatura elevada a un pH por debajo de 5. - - - - -

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos de reacción de almidón y cianamida se secan, pulverizándoles en forma de una solución coloidal como una capa delgada sobre tambores rotativos calentados por vapor, y el producto secado se saca como una película delgada para ser tratado ulteriormente. - - - - -

10. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque antes de secar no se añaden otros productos químicos adicionales, a la solución coloidal de los productos de reacción de almidón y cianamida, más que ácido, y el pH inicial se ajusta a un valor por debajo de 4. - - - - -

15. 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se añade una sal o combinación de sales a la solución coloidal del producto de reacción de un almidón y cianamida, y el pH inicial se ajusta a un valor por debajo de 5. - - - - -

20. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque se hace reaccionar almidón no gelatinizado en un medio acuoso con cianamida bajo tales condiciones que no tenga lugar gelatinización y que por lo menos se fije un mol de N<sub>2</sub> por 100 unidades de anhidroglucosa al almidón y el producto, después de lavado (si lo hay), se gelatiniza y seca por debajo de un pH de 5. - - - - -

25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el almidón en forma de una solución co-

312258



loldal se hace reaccionar con cianamida o las sales de metales alcalinos o alcalino térreos de la misma, antes de ser secado a un pH por debajo de 5. - - - - -

5. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el almidón es amilopectina que reacciona como un producto floculado con cianamida en agua a un pH por encima de 7 bajo tales condiciones que la amilopectina no se disuelve y el producto de reacción, después de purificación y/o adición de sales (si las hay), se gelatiniza y seca a un pH por debajo de 5. - - - - -

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el almidón es amilopectina y la sal es cloruro de calcio o cloruro de magnesio. - - - - -

15. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el almidón es amilopectina y la sal es fosfato monoálcali o pirofosfato diálcali. - - - - -

10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 4 y 5, caracterizado porque como sal se añade cloruro de calcio, cloruro de magnesio o sulfato de aluminio. - - - - -

20. 11.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el secado se realiza a presión subatmosférica. - - - - -

12.- "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR PRODUCTOS DE REACCION DE ALMIDON Y CIANAMIDA". - - - - -

25. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presen-

312258

15



te memoria que consta de cuarenta y tres hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 15 ABR. 1965

P.A.

*Harmon*

M. CURELL SUÑOL