

350409

P.- 37. 522

File 3282

Memoria descriptiva



31 MAR 1951

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de FMC CORPORATION

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 1105 Coleman Avenue, San José, California, Estados Unidos de América

por: "UN METODO PARA PRODUCIR UN MATERIAL ORGANICO INSOLUBLE EN AGUA Y DISPERSABLE EN LA MISMA"

(Clase Internacional B01j)

192



El presente invento se refiere a un nuevo agente sólido dispersante y estabilizador y a un método para preparar el mismo a partir de una fuente de holo-celulosa.

5
10
15
20
25
30

Es sabido que materiales de holocelulosa pueden degradarse por medio de tratamientos ácidos, alcalinos o con enzimas para proveer un material que consiste de una porción mayor de glucan β -1,4 que subsiguientemente puede desintegrarse mecánicamente para producir un material no soluble pero sí dispersable en agua. Cuando por lo menos 1% en peso del material conteniendo glucan β -1,4 contiene partículas cuyo tamaño no excede aproximadamente 1 micrón, el material es capaz de formar una dispersión estable en un medio acuoso o en cualquier otro medio. Si el material fuente posee muy poco glucan β -1,4, es necesario remover por lo menos algunos de los otros componentes para proveer un producto que contenga por lo menos una mayor porción de glucan β -1,4.

El material insoluble en agua y dispersable en la misma conteniendo glucan β -1,4 se prepara a partir del material fuente o sea, vida vegetal conteniendo celulosa, procediéndose para ello por medio de una combinación de una degradación química y una atrición mecánica. La degradación química puede realizarse por cualesquiera de los métodos comunes bien conocidos. Un método específico para la producción comercial de este tipo de material dispersable está descrito en la patente N^o 2.978.446 de los Estados Unidos de Norteamérica.

La atrición o desintegración mecánica debería ser suficiente para producir una masa en la cual por lo

5 menos aproximadamente 1 % en peso y preferentemente por lo menos 30 % de las partículas presentan una longitud - promedio no mayor de aproximadamente 1,0 micrón, según es determinada por medio de un examen microscópico y -
5 electrónico. Algunas de las partículas en dicha masa - pueden tener una longitud o dimensión máxima tan baja - como algunos centésimos de micrón.

10 Por supuesto, que para fines comerciales -- prácticos, se prefiere secar el material desintegrado. Si se utilizan procedimientos de secado convencionales, el producto seco se cornifica, probablemente debido a la aglomeración de un cierto número de las partículas - más pequeñas ligándose entre sí por medio de fuerzas -
15 ligantes de hidrógeno durante el secado. Estas fuerzas - son secundarias en fortaleza únicamente en ligaduras de valencia primaria y, consecuentemente, cuando se dispersa el producto seco en un medio acuoso, se requieren - cantidades substanciales de energía para romper las valencias de hidrógeno. A pesar de que es posible formar
20 dispersiones estables de los productos secos por medio de atrición en grado suficiente, las dispersiones son - bastante sensibles a materiales ionizables. En la utilización de los materiales secos en varios productos alimenticios, tales como condimentos de ensaladas, mayone-
25 sas, postres congelados, y aderezos, la presencia de dichos materiales secos resulta en una sensación arenosa - en la boca que no se desea, sensación que generalmente - se califica de "gusto a tiza".

30 Las dispersiones acuosas del material desintegrado son estables, y las partículas dispersadas poseen



una carga negativa muy débil. Sin embargo, la estabilidad de las dispersiones coloidales está afectada por la presencia de iones, tales como sales, ácidos y agua dura, y por partículas coloidales tales como proteínas, -
5 que poseen una carga positiva. La presencia de estos tipos de sustancias tiende a flocular las partículas dispersas.

En la patente española Nº 278.545 se ha propuesto un método para prevenir la cornificación de celulosa microcristalina formando una dispersión estable de la mencionada celulosa asociada con un material tipo barrera, tal como CMC, y luego secando y recuperando la
10 celulosa microcristalina de la dispersión.

Uno de los propósitos del presente invento es el de proveer un método para producir un coloide a partir de un material conteniendo glucan β -1,4 que posea propiedades físicas y coloidales enriquecidas.
15

De acuerdo con la presenté invención, se dispersa una sustancia mecánicamente desintegrada y químicamente degradada que comprende una porción mayor de glucan β -1,4 en un medio acuoso en la presencia de una
20 celulosa carboximética hidrosoluble que posee un grado de sustitución de $0,75 \pm 0,15$, y subsiguientemente se recupera el producto resultante en forma seca.

Con el objeto de simplificar la descripción - que sigue, se utilizará el término "celulosa" para designar el material que contiene glucan β -1,4.
25

Aquí se utiliza el término "celulosa carboximética" en el sentido comercial usual como referido a la sal de sodio de la celulosa carboximética. En la
30



descripción, a esta sal se la designará como "CMC".

5 El glucan β -1,4 puede ser derivado por cualquier método de degradación química que se desee aplicado al material celulósico seleccionado. Para completar la degradación deseada, se junta el residuo en la forma de una torta de filtro y se lava a fondo para remover - las impurezas solubles. Luego se somete la torta lavada, preferentemente conteniendo aproximadamente 40 % de sólidos, a desintegración mecánica. En el tratamiento de degradación química y lavado subsiguiente, se libera la celulosa microcristalina adhiriendo las cadenas celulósicas en las regiones amorfas pero las cristalitas individuales aún permanecen ligadas entre sí debido a la ligadura de hidrógeno. Estas cristalitas individuales deben separarse o pelarse de la fibra tratada o fragmento. Durante la desintegración o atrición, se forman nuevas superficies creadas a medida que se separan las microcristalitas del material degradado y, a menos que los microcristales individuales se mantengan en una condición separada, se volverán a ligar. Con el objeto de obtener un corte eficiente, el contenido de sólidos de la masa sometido a desintegración debe ser lo suficientemente elevado como para proveer una transferencia eficiente de - las fuerzas de corte. Por otro lado, el contenido de sólidos no debe ser tan alto como para permitir la unión - de los microcristales separados y formar grandes agregados, debido a la insuficiente cantidad de agua para hidratarse con las nuevas superficies creadas de los microcristales.

30 De acuerdo con el procedimiento preferido, se

72 FEB.



5 introduce el CMC hidrosoluble en un molde de polvo seco durante esta etapa del procedimiento de atrición. Alternativamente, se introduce una solución concentrada o pasta acuosa del CMC hidrosoluble, teniéndose en cuenta el contenido de agua de la solución o pasta para proveer el contenido de agua requerido en la masa que se desintegra. También, el contenido de agua debe ser suficiente como para permitir la hidratación del CMC durante la atrición. A medida que se realiza la atrición, cantidades

10 suficientes de CMC disuelto deberían estar presentes para revestir por lo menos parcialmente los microcristales a medida que se libran de las fibras o partículas degradadas.

15 Se ha descubierto que con el objeto de realizar la desintegración requerida, para separar en forma efectiva los microcristales y mantenerlos en estado individual e hidratar el CMC, el contenido de sólidos de la masa, cuando se somete a desintegración por primera vez, debería ser de por lo menos 35 % aunque sin exceder 60%.

20 Cuando se lleva a cabo la desintegración por arriba de aproximadamente el 50 % de sólidos, debe reducirse el contenido de sólidos agregando agua lentamente a medida que continúa la desintegración con el objeto de hidratar la superficie de los microcristales a medida que los agregados que se forman por atrición a sólidos elevados se

25 separan por desintegración adicional al contenido de sólidos más bajo.

30 Luego, para completar las operaciones de atrición y mezclado, se seca la masa. Puede utilizarse cualquier método de secado que se desee. Un método de secado



particularmente satisfactorio consiste en un procedimiento por secado a tambor, en el cual se extiende la masa desintegrada en forma de una película delgada, por ejemplo, de espesor de aproximadamente 0,25 mm. sobre tambores calentados. Con el objeto de facilitar el extendido de la masa mojada en forma de una película continua sobre el tambor secador, se somete la masa a atrición adicional y a mezclado a medida que se agrega más agua para reducir el contenido de sólidos de la masa a un rango comprendido desde aproximadamente 25 % a aproximadamente 35 %. Esta atrición adicional continua librando los microcristales, hidratándose y disolviéndose CMC adicional para mantener los microcristales librados en forma de partículas discretas e individuales y para por lo menos revestir parcialmente los microcristales con CMC. Tanto la celulosa como el CMC absorberán la humedad atmosférica y, de acuerdo con ello, se seca el material a un contenido de humedad de aproximadamente 3 % a 10%. Se remueve la película secada, que prontamente puede molerse a polvo, preferentemente a un tamaño tal que todo el material pueda pasar a través de una malla de tamiz 60 y luego se colecta en un recipiente de almacenaje conveniente o en paquetes que se deseen.

Alternativamente, al completarse las operaciones de atrición y mezclado, puede transferirse el material a un recipiente para mezcla adecuado, agregándose agua para formar una pasta acuosa que contenga desde 3 % a 10 % de sólidos. Luego se seca por pulverización la pasta acuosa hasta que su contenido de humedad



sea aproximadamente desde 3 % a 10 %, y se recoge el polvo seco.

5 Alternativamente, puede realizarse la atrición en ausencia de CMC. Obviamente, el contenido sólido debe ser lo suficientemente elevado como para proveer una transferencia eficiente de las fuerzas de corte pero a su vez debe ser lo suficientemente bajo como para prevenir coalescencia de los microcristales separados y mantener los microcristales librados en forma de partículas discretas e individuales. Al completarse la atrición, se agrega una solución de CMC, preferentemente en forma lenta, y se continúa la atrición y el mezclado - como para proveer un mezclado completo y revestir por lo menos parcialmente los microcristales individuales.

10 Alternativamente, puede agregarse CMC asegurando de que haya suficiente agua como para hidratar el CMC y mantener las partículas separadas. En los casos en que se debe secar el producto por tambor, la solución de CMC - puede proveer el agua necesaria para reducir el contenido sólido a un nivel necesario para facilitar la propagación de una película continua de la masa mojada sobre la superficie del tambor secador. Cuando se agrega CMC seco, debe agregarse agua para obtener el contenido sólido deseado. Si el producto debe secarse por pulverización, se transfiere la masa a un mezclador conveniente

15 y se agrega agua para formar una pasta acuosa que contenga desde 3 % a 10 % de sólidos, y luego se seca por pulverización.

20 Para los propósitos de esta invención, el CMC debe contener grupos hidroxilos no substituidos suficien

25

30



tes para que el CMC pueda ligarse por hidrógeno a los microcristales de celulosa individuales durante el secado. Los grupos sustituyentes deben ser suficientes para impartir solubilidad acuosa. El CMC necesario para los propósitos del presente invento presenta un grado de sustitución de $0,75 \pm 0,15$. En las clases de los llamados grados de viscosidad bajo y medio del CMC, la viscosidad de las soluciones al 2 % puede variar dentro de un rango comprendido entre aproximadamente 20 y 800 centipoises. En la clase de grados de viscosidad elevada del CMC, la viscosidad de soluciones al 1 % pueden variar hasta aproximadamente 2.200 centipoises. El CMC que tenga un grado de sustitución fuera de este rango no impide la cornificación o permite la cornificación parcial del material celulósico durante el secado. Este efecto sobre el material seco puede llamarse un efecto barrera y una barrera eficiente impide la ligadura irreversible a cornificación de la celulosa microcristalina durante el secado. Consecuentemente, cuando se coloca el material seco en agua y se lo someta al paso de mezclado o batido, el material seco se dispersa en el agua y forma un gel firme.

La efectividad de los CMC de variados grados de libertad de sustitución está representada en la Tabla I. En cada instancia, se formó una mezcla de celulosa microcristalina desintegrada y CMC específica en la forma descrita anteriormente, conteniendo la mezcla aproximadamente nueve partes de celulosa por cada parte de CMC y formándose el producto por secado por pulverización. Para formar el gel a partir de los productos -



secos, se utilizó agua destilada como medio líquido y se agregó 10 % de los productos secos al agua destilada en un mezclador tipo casero convencional, a citar específicamente, un Mixmaster, y se sometió a batido durante un período de aproximadamente 15 minutos. La viscosidad para cada uno de los geles está establecida en la tabla. Se notará que en cada uno de los productos secos, a excepción de los que se prepararon con el CMC que tenía un grado de sustitución de $0,75 \pm 0,15$, los productos revelaron una cornificación y los geles en efecto, no fueron satisfactorios.

TABLA I

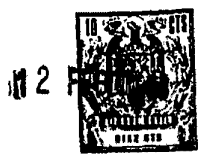
CMC D.S.	10 % Viscosidad del Gel (Unidades Brookfield)	Características del gel.
Sin CMC	0	No se formó gel
$0,43 \pm 0,05$	2	Excesiva cornificación, dispersión fina, muy arenoso.
$0,75 \pm 0,15$	107	Excelente, efectividad de barrera, sin cornificación, firme, se formó gel no arenoso.
$0,90 \pm 0,05$	40	Un poco de cornificación, blando, se formó gel no arenoso.
$1,30 \pm 0,10$	20	Excesiva cornificación, blando, se formó un gel un poco arenoso y gelatinoso.

La tabla anterior nos muestra que el CMC específico es el material más efectivo para impedir cornificación y permitir que el producto seco se convierta en un



5 gel de la forma deseada. Considerando solamente la fun-
ción de un aditivo que sirva como agente de barrera -
existen otras substancias tales como por ejemplo, celu-
losa metflica, celulosa metil hidroxipropflica, goma -
10 guar, alginatos, azúcares, surfactantes y otros hidroco-
loides que pueden ejercer una pequeña acción de barrera
cuando se agregan en proporciones apreciablemente ma-
yores. Por ejemplo, cuando hubo dextrosa, sacarosa, -
lactosa y sorbitol en cantidades de 1 parte de azúcar -
15 en 3 partes de la celulosa microcristalina desintegrada,
se formaron geles a un 20 % de concentración sólida. -
Sin embargo, las viscosidades de los geles no excedie-
ron 6 B.U.

15 También se desea que el aditivo imparta al -
producto seco un hinchamiento espontáneo, al agregarse
el producto al agua. Un producto seco de formación co-
loidal, debería ser capaz de constituir un coloide con
una cantidad mínima de corte. En otras palabras, además
20 de la cualidad propia del aditivo de impedir la cornifi-
cación durante el secado, el mismo también debería fun-
cionar como dispersante cuando se agrega el producto se-
co al agua o a una mezcla de agua y un solvente polar -
miscible en agua, tal como etanol. De los aditivos po-
sibles mencionados anteriormente, solamente los CMC que
25 presentan un D.S. de por lo menos $0,75 \pm 0,15$ imparten
esta característica al producto seco. Esta facilidad -
para dispersar el producto está demostrada visúalmente
por una comparación de la acción realizada por las ta-
bletas que se dejan caer en agua. Se forman las table-
30 tas prensando polvos secos a $140,6 \text{ Kg.cm}^2$. Cuando se -



dejan caer en el agua las tabletas formadas por celulosa microcristalina desintegrada y secada por pulverización y desprovista de aditivos, la tableta comienza a hincharse y a descascararse y se desintegra en cuestión de algunos segundos y las cáscaras permanecen en un pequeño montículo. Al ser agitadas, como por ejemplo con una espátula, las cáscaras se rompen en pequeños fragmentos y ni bien cesa la agitación, los fragmentos se precipitan. Substancialmente las tabletas formadas por polvos de celulosa microcristalina que contienen los aditivos mencionados anteriormente, exhiben el mismo efecto, a excepción de los que contienen CMC con un D.S. de por lo menos $0,75 \pm 0,15$. Cuando estos CMC se hallan presentes las tabletas comienzan a hincharse y se desintegran a medida que toman contacto con el agua. En cuestión de pocos segundos, las partículas desintegradas se dispersan en el agua y en algunos minutos las mismas se dispersan en la totalidad de la masa de agua. Al ser agitado, todo el material se dispersa en el agua y una porción substancial permanece dispersa una vez cesada la agitación.

En adición a las funciones del aditivo que hemos considerado anteriormente, el aditivo también debería servir como coloidal protector de manera de mejorar la estabilidad de las partículas dispersadas coloidalmente. Esto es lo que particularmente se desea cuando la fase líquida del coloide es agua dura o contiene concentraciones bajas de sustancias iónicas, como por ejemplo, donde la celulosa microcristalina debe utilizarse en materiales como condimentos de ensaladas y mayonesas. Debido a que las partículas de celulosa dispersas poseen una



carga negativa muy débil, pueden flocularse fácilmente por medio de concentraciones bajas de sustancias iónicas, tales como sales y ácidos. Por lo tanto, el aditivo debe ser de naturaleza tal que se ioniza para producir una carga, de manera que cuando se liga o se une a la superficie de partículas sólidas, imparta una mayor carga a las partículas dispersas. Algunas gomas se adherirán a las partículas celulósicas durante el secado, - pero, cuando las partículas secas se dispersan en el -
10 agua, en general las gomas no imparten una carga y, por lo tanto, no contribuirán a dispersar las partículas ni a estabilizar la dispersión coloidal de las partículas en presencia de materiales iónicos, a menos que se presenten en cantidades de por lo menos 20 a 25 % por peso. La goma guar por ejemplo, no imparte estabilidad a las partículas celulósicas dispersadas coloidalmente. De los aditivos posibles mencionados anteriormente, sólo la celulosa carboximetilica con un D.S. que no exceda aproximadamente $0,75 \pm 0,15$ funcionará como coloide protector, a menos que se presente en cantidades excesivas.
15
20

En efecto coloidal protector del CMC que presenta un D.S. de $0,75 \pm 0,15$ está representado por la formación de dispersiones en agua de celulosa microcristalina desintegrada y de productos de celulosa microcristalina desintegrados de proporciones variables del CMC, y notando la concentración de cloruro de sodio a la cual el material dispersado comienza a flocular. La tabla II que sigue expone la composición del material -
25
30 dispersado y la normalidad a la cual los materiales dis



5 CMC aumenta apreciablemente la fuerza de fluencia de -
los geles. A medida que se aumenta la proporción a apro-
ximadamente 10 % por peso de la mezcla de celulosa mi-
crocrystalina y CMC, se forman geles que presentan ten-
siones de fluencia máximas. A medida que la proporción
excede aproximadamente 10 %, la tensión de fluencia de-
crece. Esto está representado en forma bastante clara
en la Figura 1. Se obtuvo la celulosa microcrystalina
a partir del algodón por medio de hidrólisis con ácido
10 hidrociorhídrico, como se describe en la Patente N^o -
2.978.446 de los Estados Unidos, y desintegración subsi-
guiente como se ha descrito anteriormente. Durante la -
desintegración, se agregó celulosa carboximetilica con
un D.S. de $0,75 \pm 0,15$ en cantidades varias y se forma-
ron geles en agua destilada con el agregado de 4 % por
15 peso de la celulosa microcrystalina y de las muestras
de celulosa microcrystalinas conteniendo 10, 20 y 30 %
de CMC. La tensión de fluencia fue medida en un Visco-
sómetro Birrefringente de Fluencia de la Rao Instrument
Company. Se planteó la información y se obtuvo lo re-
20 presentado en la Figura 1.

25 En una forma similar, se formó celulosa mi-
crocrystalina a partir de una pulpa de madera disolven-
te y agregando cantidades variadas de CMC durante los
pasos de atrición. Se secaron las muestras varias y lue-
go se trituraron. Se formaron geles de celulosa micro-
crystalina y de productos conteniendo 5, 10 y 15 y 20 %
de CMC (D.S. - $0,75 \pm 0,15$) con un contenido sólido del
3 % y del 4 %. Se midieron las tensiones de fluencia -
30 de los varios geles en la forma representada en la Fi-



gura 2.

5 La tensión de fluencia específica, como se -
anticipa en la información anterior, depende del tipo -
de material, de las proporciones relativas de celulosa
microcristalina y del CMC y también del contenido sólido
10 (celulosa microcristalina y CMC) dispersados en el -
líquido. Como hemos establecido anteriormente, el compo-
nente CMC no posee tensión de fluencia. El componente de
celulosa microcristalina puede proporcionar alguna ten-
sión de fluencia pero la tensión de fluencia específica
es bastante baja, como se representa en las Figuras 1 y
2. Por lo tanto, puede esperarse que combinando la celu-
losa microcristalina y el CMC, la tensión de fluencia no
excedería la que está impartida por la celulosa micro-
15 cristalina. Por lo tanto, en forma bastante inesperada,
se descubre que al agregarse desde aproximadamente 5 % -
a aproximadamente 15 % de celulosa carboximetilica basa-
da en el peso combinado se obtiene un aumento tan vasto
de la tensión de fluencia.

20 Para ilustrar aún más el aumento radical de -
la tensión de fluencia en los geles conteniendo el pro-
ducto del presente invento, se formaron geles conteni-
do 2, 3, 4, 5 y 6 % de sólidos dispersos en agua desti-
lada. Se formó celulosa microcristalina a partir de una
25 pulpa de madera disolvente y se agregó celulosa carboxi-
metilica durante los pasos de atrición. Después de la -
atrición, se secó el material por pulverización. El, pro-
ducto consistió en un 92 % de celulosa microcristalina
y 8 % de CMC (D.S. - $0,75 \pm 0,15$). Subsiguientemente se
30 incorporó el material seco en agua destilada y se batió



5 en un mezclador tipo blender durante 5 minutos. Las dis-
 10 persiones de celulosa microcristalina también se forma-
 ron como en la forma descrita anteriormente, sin el --
 agregado de CMC, conteniendo la proporción que contri-
 buiría la celulosa microcristalina del producto seco -
 por pulverización. También se utilizó CMC para preparar
 soluciones conteniendo CMC en la misma proporción que -
 la contribuida por el producto secado por pulverización.
 Se midieron las tensiones de fluencia para estas disper-
 siones y soluciones, hallándose representadas en la Ta-
 bla III.

TABLA III

	% de Sólidos	Tensión de Fluencia (dinas/cm ²)		
		MCC + CMCNa	Componente MCC	Componente CMCNa
15	2% (1,84 % MCC + 0,16 % CMCNa)	9	0	0
	3% (2,76 % MCC + 0,24 % CMCNa)	30	2	0
	4% (3,68 % MCC + 0,32 % CMCNa)	75	4	0
	5% (4,60 % MCC + 0,40 % CMCNa)	150	7	0
20	6% (5,52 % MCC + 0,48 % CMCNa)	260	12	0

25 En adición a las propiedades anteriormente -
 mencionadas que deberían ser impartidas por un aditivo,
 se desea utilizar un material que además de impartir -
 una tensión de fluencia, también introduzca un factor -
 tiempo que dependa del comportamiento del flujo o pro-
 piedades tixotrópicas del material dispersado. Para mu-
 chos propósitos tales como, por ejemplo, las utilizacio-
 nes de condimentos de ensaladas, algunas propiedades -
 30 tixotrópicas son muy deseadas. Ni las celulosas micro-



5 cristalinias se dispersan por sí mismas, ni las solucio-
nes de CMC en las concentraciones aquí mencionadas exhi-
ben por sí mismas un tiempo apreciable que depende del
comportamiento del flujo. Por otra lado, preparando el
10 producto CMC-celulósico en la forma aquí descrita, los
geles presentan un tiempo substancial y muy decisivo -
que depende de las características del flujo. Ello está
representado en la Figura 3, que ilustra un trazado car-
tográfico de registro que representa la rotura de dis-
persiones CMC-celulosa cristalinias, de una dispersión de
celulosa microcristalina y de una solución de CMC. Tan-
to las dispersiones como la solución contenían un 2 % -
de sólidos dispersos o disueltos. El trazado 1 represen-
ta las características de flujo de la dispersión de ce-
lulosa microcristalina. El trazado 2 representa las pro-
15 piedades correspondientes de la solución de CMC. En este
momento, el CMC tiene un D.S. de $0,75 \pm 0,15$ y una vis-
cosidad de 300 a 600 centipoises. Los trazados 1 y 2 -
demuestran que, en los casos de dispersiones de celulo-
sa microcristalina y soluciones de CMC en agua destila-
da, no hay diferencia significativa o apreciable, a --
cualquier gradiente de rotura dado, en la tensión de -
fluencia de la dispersión o solución cuando se mide en
regímenes de aumento y disminución de rotura. En otras
20 palabras, las tensiones de fluencia exhibidas con un au-
mento del régimen de rotura son substancialmente idénti-
cas a las tensiones de rotura exhibidas con un régimen
decreciente de rotura. De acuerdo con esto, los trazados
no representan ciclos de histéresis cerrados.

25 El trazado 3 representa la característica de -



12 FEB

5 celulosa microcristalina dispersada y CMC del mismo
valor D.S. pero presentando una viscosidad de 25 a 50
cp. El producto contenía 90 % por peso de celulosa mi-
crocristalina y 10 % por peso de CMC. El trazado 4 re-
10 presenta las propiedades de un producto CMC-celulosa -
microcristalina parecido, teniendo el CMC el mismo va-
lor D.S. pero presentado una viscosidad de 300 a 600 -
cp. Los trazados 3 y 4 demuestran que en el caso de --
productos de dispersión del CMC-celulosa microcristali-
no, la tensión de rotura, a cualquier gradiente de ro-
tura dado que no esté en o que no se halle cerca del --
punto en el cual se invierte el régimen de rotura des-
de un régimen creciente a un régimen decreciente, es -
muy substancialmente mayor cuando se mide a regímenes -
15 de aumento de rotura que cuando se mide la tensión de -
rotura en regímenes de rotura decrecientes. En otras -
palabras, las tensiones de rotura exhibidas con un ré-
gimen en aumento de la rotura son substancialmente ma-
yores que las tensiones de rotura exhibidas a un régi-
men decreciente de rotura. De acuerdo con esto, los -
20 trazados representan ciclos de histéresis abiertos y -
amplios.

De los varios aditivos posibles, los CMC re-
presentando un D.S. que no exceda $0,75 \pm 0,15$, la goma
25 guar y los alginatos impartirán características modifi-
cadoras del flujo apreciables en el gel. Los CMC que -
tengan un mayor D.S. y otros derivados celulósicos ta-
les como celulosa hidroxietílica, celulosa metílica y
celulosa hidroxipropílica impartirán solamente una muy
30 pequeña variación de flujo.

12 FEB.



De la descripción anterior se puede deducir que a partir de un rango muy amplio de aditivos posibles, solamente los CMC que presentan un D.S. de $0,75 \pm 0,15$ imparten todas las cinco características deseadas y un aumento de la fuerza de fluencia de los geles. Esto se halla claramente resumido en la siguiente tabla:

TABLA IV

Aditivo a 5-15% Uso	Nivel	Barrera	Función llevada a cabo por el aditivo			
			Dispersante	Coloide Protector	Gelifi- cante	Modificador de flujo
CMC - (D.S. 0,43 + 0,05)		no	no	si	si	si
CMC - (D.S. 0,75 + 0,15)		si	si	si	si	si
CMC - (D.S. 1,30 + 0,10)		no	si	no	poco	poco
HEC		poco	no	no	no	poco
MC; HPMC		poco	no	no	no	poco
Goma guar		poco	no	si	si	si
Algina		poca	no	no	poca	si

HEC - Celulosa hidroxietilica

MC - Celulosa metilica

HPMC- Celulosa metil hidroxipropilica

Una característica única adicional de los productos secos del presente invento consiste en que las tensiones de fluencia y fuerzas de gel de los geles formados a partir del mismo son substancialmente mayores que las propiedades de los geles formados por el CMC-celulosa microcristalina antes del secado. Esto está claramente representado en la Tabla V que sigue. En cada caso, se formó celulosa microcristalina a partir de pulpa de madera disuelta. La atrición y el agregado del CMC fueron

5

25

30



como se describió anteriormente. Se agregó agua destilada a las muestras sin secado previo y se batió la masa durante 1 minuto en un mezclador tipo homogenizador impulsado eléctricamente. Luego se midieron las tensiones de fluencia de las dispersiones resultantes. Se secaron al aire porciones del material desintegrado en la forma de películas delgadas y se molió a mano. Se formaron geles incorporando aire seco, y material en polvo, en agua destilada en un mezclador tipo homogenizador y se batieron las mezclas durante un minuto. Se midieron las tensiones de fluencia y viscosidades a varios regímenes de rotura. En todos los casos, los geles contenían un 5% por peso de sólidos. Los resultados de estas determinaciones fueron los siguientes:

TABLA V

	Geles Nunca Secados				E	F
	A	B	C	D		
Celulosa microcristalina	Pulpa I				Pulpa II	
Grado - CMC	a	b	a	b	a	b
D.S. -	0,75 ± 0,15					
Vis. -	300 600 cp.					
MCC/CMC régimen	89/11	89/11	92/8	92/8	92/8	92/8
Tensión de fluencia (dinas/cm ²)						
1 min	162	132	176	171	231	198
5 min	325	259	399	382	459	404
25 15 min	553	443	636	597	703	598
Tensión de fluencia (dinas/cm ²)						
105 seg ⁻¹	171	132	176	140	168	164
525 seg ⁻¹	316	254	298	254	286	274
30 1050 seg ⁻¹	456	369	407	373	400	396



Geles Reconstituidos en Aire Seco

		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>E</u>	<u>F</u>
	Tensión de fluencia (dinas/cm ²)						
	1 min	429	337	324	231	324	215
5	5 min	787	669	636	526	720	436
	15 min	1040	897	871	796	993	720
	Tensión de fluencia (dinas/cm ²)						
	105 seg ⁻¹	290	282	248	189	253	181
	525 seg ⁻¹	400	412	366	307	375	303
10	1050 seg ⁻¹	460	564	505	438	514	429

Se prepararon las muestras (MCC) de celulosa microcristalina utilizadas en la preparación de los geles cuyas propiedades figuran en la Tabla V a partir de diferentes muestras de procedimientos de sulfito, disolviendo pulpa de madera degradada en tiempos diferentes y en condiciones semicomerciales. Bajo estas condiciones, variaron ligeramente la concentración ácida precisa, la temperatura y el tiempo. Los dos grados diferentes de CMC utilizados eran alimentos obtenibles comercialmente y productos de calidad farmacéutica que presentaban grados de sustitución y viscosidades dentro de los rangos establecidos. Puede notarse que los geles A y B se prepararon a partir de productos que tenían regímenes de CMC celulosa microcristalina diferentes que los regímenes correspondientes para los otros productos. Estos factores dan cuenta de las diferencias específicas de las características de los varios geles. La información contenida en la tabla demuestra en forma muy clara el aumento substancial de las fuerzas del gel



como se refleja en la tensión de fluencia y tensión de corte que resultan del secado de los productos. Estas características son directamente opuestas a las que ocurren en el secado de celulosa microcristalina desintegrada en ausencia del aditivo.

5

En la producción semicomercial de productos de CMC-celulosa cristalina comparable a las muestras específicas utilizadas en la preparación de los geles C, D, E y F, de procedimientos de sulfitado, la pulpa de madera disolvente (95% de alfa celulosa), se sometió a una hidrólisis ácida de acuerdo con la Patente número 2.978.446 de los Estados Unidos. Se lavó totalmente el residuo del procedimiento hidrolítico y la torta de filtro húmeda resultante contenía un 40 ± 2 % de sólidos. Se introdujo continuamente la torta de filtro húmeda en un mezclador a paletas de alta velocidad a un régimen de aproximadamente 50 kg por hora basado en el peso seco de la celulosa microcristalina. Simultáneamente, se introdujo CMC secado al aire en el mezclador en una cantidad equivalente a 8 % basado en el peso seco de la celulosa microcristalina. El mezclado consistió esencialmente en un cilindro montado horizontalmente con un rotor a paletas espaciadas cada una a un ángulo tal que permitía atrición de los sólidos por impacto y corte elevado y el movimiento de la masa a través del cilindro. El mezclador específico era un mezclador que podía obtenerse comercialmente bajo la marca "Turbilizer".

10

15

20

25

30

La masa, al ser descargada, contenía aproximadamente 40,5 % de celulosa, 3,5 % de CMC y 56 % de agua y se introdujo en un segundo mezclador que podía obte--

12



nerse comercialmente bajo la marca "Rietz Extractor".

5 Se movió la masa a través de una cámara horizontal di-
vidida en compartimientos por medio de placas perfora-
das mediante un transportador a tornillo en los varios
compartimientos. A medida que la masa se movía a través
de la cámara, se agregó agua en cantidad como para re-
ducir el contenido sólido de la masa a aproximadamente
el 30 %. En este aparato, a medida que la masa avanza
a cada placa perforada, se comprime la misma en las dis-
10 tintas cámaras, se la extiende sobre las placas perfora-
das y se le obliga a que pase a través de las aberturas
de las placas, todo lo cual resulta en someter las par-
tículas de celulosa a corte elevado y provoca la atri-
ción adicional de las partículas. Estas acciones también
realizan un mezclado continuo de los ingredientes va-
15 rios. A medida que la masa salía del mezclador contenía
desde 30 a 32 % de sólidos.

Se alimentó la masa a la pasada o pinzaladura
de dos tambores de secado giratorios espaciados y calen-
20 tados con vapor a aproximadamente 6,33 kgs/cm² de pre-
sión. El espacio entre los tambores formó revestimientos
sobre los tambores de un espesor de aproximadamente --
0,254 mm. Se removió el revestimiento seco, que presen-
taba un contenido de humedad de 5 ± 2 %, por medio de
25 cuchillas rascadoras y se transportó el mismo a una tri-
turadora o moledora, donde se pulverizó el material para
su paso a través de una malla de tamiz 60.

También se preparó un producto de caracterís-
ticas similares por medio de secado por pulverización.
30 En este tipo de procedimiento, a medida que la masa se



5

descargaba de la segunda mezcla, se transfería la misma a un tanque de pasta acuosa donde se le agregaba agua para producir un contenido sólido del 5-6%. Después de un mezclado total se hizo pasar la pasta acuosa a través de un mezclador lineal de alta velocidad y luego a un secador por pulverización. Se secó la pasta acuosa utilizando el aire introducido en la cámara de secado a una temperatura de aproximadamente 300°C.

10

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, con fecha 13 de Febrero de 1.967, bajo el número 615.621, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

20

25

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

30

1.- Un método para producir un material orgánico insoluble en agua y dispersable en la misma, caracterizado por formar una mezcla íntima de agua y material desintegrado que contiene glucan β -1,4, teniendo al menos un 1% en peso un tamaño de partícula que no excede



de aproximadamente una micra, consistiendo el material que contiene glucan β -1,4 en una proporción importante de glucan β -1,4 y celulosa carboximética de sodio que tiene un grado de sustitución de $0,75 \pm 0,15$; secar la mezcla; y separar partículas insolubles en agua y dispersables en la misma capaces de formar un gel acuoso en el que al menos un 1% en peso de las partículas dispersas - tiene un tamaño de partícula que no excede de aproximadamente una micra.

5

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que por lo menos un 30% de las partículas poseen un tamaño de partícula que no excede un micrón.

10

3.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que se desintegra el material conteniendo glucan β -1,4 en presencia de agua, y se agrega la celulosa carboximética de sodio durante la desintegración o subsiguientemente, que en el momento en que se lo mezcla totalmente con el material desintegrado.

15

4.- Un método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por el hecho de que desde aproximadamente 35% a aproximadamente 60% del material conteniendo -- glucan β -1,4 se halla presente en el agua durante la desintegración; se agrega la celulosa carboximética de sodio a medida que continúa la desintegración; y se agrega agua a la masa para reducir su contenido sólido a una gama entre aproximadamente 25% y aproximadamente 35 % a medida que continúa la desintegración.

20

25

5.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado por el hecho de que se continúa la atri-

30



ción, después de reducirse el contenido sólido, hasta haber reducido por lo menos aproximadamente un 30 % del material conteniendo glucan β -1,4 a un tamaño de partícula que no exceda un micrón.

5 6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, caracterizado por el hecho de que se extiende la masa desintegrada, de contenido sólido reducido, sobre una superficie en la forma de una capa delgada; se seca dicha capa y luego se pulveriza la misma.

10 7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, caracterizado por el hecho de que se diluye en agua la masa desintegrada, de contenido sólido reducido, hasta que el contenido sólido oscile entre 3 % y 10%, y luego se seca por pulverización la masa diluida.

15 8.- Un método para producir un material orgánico insoluble en agua y dispersable en la misma.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de veintisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 27 MAR. 1969

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

27-3-69/RTA.-

350.409

12

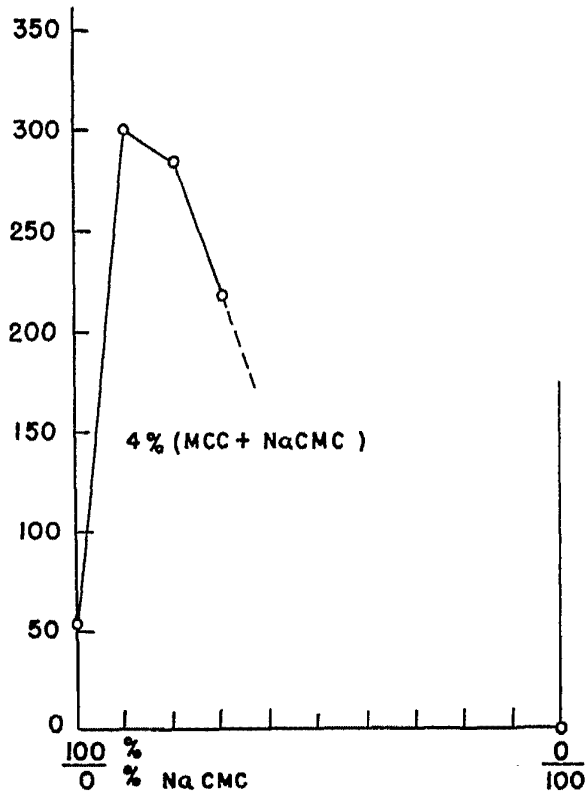


Fig. 1

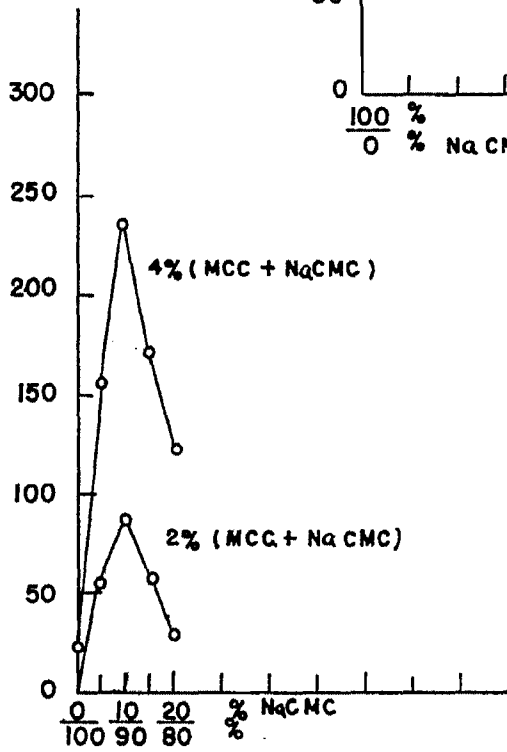


Fig. 2

Alfonso de Elizalde
 Pat. Podem. 22

350.409

102 FEB

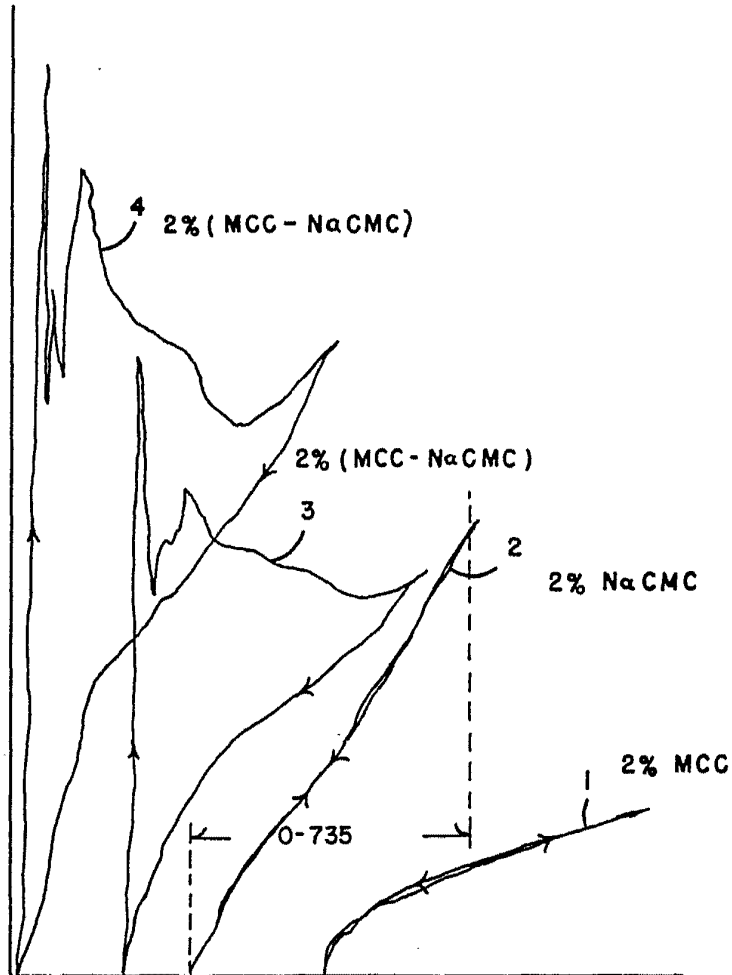


Fig. 3

Alfredo de Alzaburu
Por Fosse