

354448

P.- 38.469

1647-220

Memoria descriptiva



20 MAY. 1958

para solicitar **PATENTE DE INVENCION**

por **20 años**

a nombre de **VAESSEN-SCHOENMAEKER HOLDING N.V.**

entidad / ~~de~~ **nacionalidad** holandesa

con domicilio en Deventer, Holanda

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NUEVAS SUSTANCIAS FORMADORAS DE GEL", (Clase Internacional C131)



P-38.469

Los almidones y los productos afines a estos, incluidos los componentes constitutivos de almidones, según es conocido, están caracterizados en lo que se refiere a su estructura por una constitución macromolecular, estando --
5 constituida la macromolécula en la totalidad o esencialmente por un gran número de unidades de D-glucopiranosas, que estén unidas entre sí en las posiciones 1,4 de la configuración alfa. Las cadenas pueden ser de línea recta tal como en la amilosa, o también ramificadas, como en la amilopectina.
10

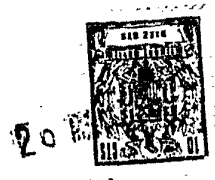
Es conocido que por tratamiento con monocloroacetato de sodio se puede convertir a estos almidones y a sustancias del tipo del almidón en carboximetil-éteres, los --
15 cuales, sin embargo, muestran generalmente en dispersión -- acuosa una viscosidad más baja con relación a las carboximetilcelulosas y, especialmente después de secar a temperaturas superiores, se convierten con facilidad en una forma in soluble en agua. Especialmente con bajos grados de sustitución (G.S), las soluciones acuosas son además fuertemente --
20 sensibles a los electrolitos en el sentido de que en presenci



cia de solo pequeñas cantidades de electrolito disminuye — fuertemente la capacidad de hinchamiento. Una de las aplicaciones más importantes es la utilización en calidad de agente de espesamiento para colorantes neutros y básicos.

5 De acuerdo con un método desarrollado en los últimos tiempos por la firma solicitante, se puede ampliar de manera importante el campo de aplicación de estos alcalicarboximetilalmidones y con ello se puede elevar considerablemente en caso deseado la viscosidad en solución acuosa, por
10 combinación o enlace de estos compuestos carboximéticos — en medio ácido con formación de enlaces éster entre las cadenas carboximéticas. Con ello se pueden obtener productos que se gelifican espontáneamente en contacto con agua, y pueden poseer un poder de gelificación tal que en una
15 solución al 2 % se obtiene una combinación con el agua tal — que se puede invertir el recipiente sin que se derrame agua desde el mismo. Por elección apropiada de las condiciones de la reacción, se puede influir de esta manera a voluntad sobre la viscosidad. En este caso, el ácido monocloroacé—
20 tico reacciona por lo tanto como reactivo monofuncional y — bifuncional, lo cual es útil para una realización técnica sencilla.

La aplicación de estos éter-ésteres parcialmente combinados es importante especialmente en medio neutro, pero,
25 evidentemente, los enlaces éster formados tienen una li



mitada estabilidad química.

Según el invento, se ha encontrado ahora que se pueden obtener nuevos derivados combinados de sustancias macromoleculares constituidas principalmente por unidades alfa-1,4-glucopiranosas, poniendolas en contacto, en presencia de agua y de un disolvente orgánico, tanto con ácidos grasos monohalogenados como con ácidos grasos dihalogenados, y separando el producto de reacción desde la fase líquida. En este caso, se puede trabajar a la temperatura ambiente, pero también a temperaturas inferiores o superiores. La presión puede ser de 1 atmósfera, pero también se puede realizar la aplicación de presiones elevadas o reducidas. La duración de la reacción puede variar fuertemente y prácticamente se encuentra entre media hora y 96 horas. Especialmente a temperaturas inferiores y con materiales de partida menos finamente dispersados, son necesarios normalmente largos tiempos de reacción y se debe incluso en muchos casos dejar transcurrir la reacción durante varios días.

Para esta combinación se utilizan preferiblemente ácidos grasos alfa-halogenados.

Por elección de la cantidad de ácido graso dihalogenado, especialmente de ácido dicloroacético o de su sal de sodio, en unión con las condiciones de reacción, se tiene a mano la graduación de la formación de puentes. Los productos logrados por lo tanto tienen una capacidad de re-



sistencia significativamente mayor contra influencias hidrolizantes y contra electrolitos en general, especialmente a pH 7 y superiores. Sin embargo, aparece una estabilidad -- elevada en todo el margen de pH, desde fuertemente ácidos -- hasta fuertemente alcalinos. Por elección de la proporción del ácido graso monohalogenado y del ácido graso dihalogenado se tiene a mano preparar productos finales con una capacidad específica de hinchamiento previamente determinada. -- Se puede partir de cualquier almidón deseado, tal como fécula de maiz, almidón de trigo, almidón de arroz, fécula de patata, almidón de topinambur, almidón de tapioca, almidón de maranta o almidón de soja. También los almidones céreos, que se obtienen con determinadas especies de maiz, y que -- prácticamente no contienen nada de amilosa, proporcionan -- productos estables y muy viscosos, que son completamente -- dispersables en agua y por lo tanto pueden formar geles estables.

La amilosa es también una materia prima especialmente utilizable, que, en la presencia de determinados líquidos orgánicos durante la reacción, da lugar a soluciones de poca viscosidad y muy transparentes, que encuentran utilización tanto en la industria textil como en la industria de la reproducción.

Es de gran interés práctico el hecho de que la velocidad de disolución es significativamente mayor que la de



los productos de celulosa con análogas propiedades de viscosidad. En este caso se observan velocidades hasta de 50 a 100 veces mayores.

5 Seguidamente se describe siempre a título de ejemplo, la aplicación de monocloro y dicloro-acetato de sodio; evidentemente, se puedan utilizar también otros ácidos grasos monohalogenados o dihalogenados o sus sales alcalinas, tales como el ácido monocloropropiónico y el ácido dicloropropiónico.

10 Se pueden añadir el monohalogenoacetato y el dihalogenoacetato en forma de mezcla, pero también sucesivamente de forma individual. El intervalo entre las dos adiciones puede ser escogido a deseo y en relación con el producto final que ha de ser preparado. De forma ventajosa, en
15 dicho caso, el producto obtenido con el monocloroacetato en presencia de álcalis solo es acidificado hasta un pH inferior a 4, y acto seguido es llevado hasta un pH de aproximadamente 7, es separado y es lavado, e inmediatamente después es tratado con el dicloroacetato pero esta vez en presencia de álcalis. Sin embargo, se puede realizar también
20 el tratamiento sin más con el producto diclorado, después de un intervalo arbitrario, al que se puede hacer seguir el tratamiento con el producto monoclorado, sin acidificación y/o separación intermedia.

25 En la mayor parte de los casos se ha de preferir



añadir inmediatamente la mezcla, y en este caso se ha de aconsejar además añadir el monocloroacetato en mayor cantidad que el dicloroacetato. En este caso se consume 1 a 40 %, preferiblemente 10 a 20 %, del monocloroacetato con relación al dicloroacetato. Los ácidos pueden ser añadidos tal como están o en estado disuelto, ya sea en estado libre, ya sea en la forma de sal alcalina. Preferiblemente, se emplea en este caso una solución acuosa, ya que el monocloroacetato reacciona rápidamente en acetona y también todavía bastante rápidamente en metanol.

La cantidad de agua no es crítica, e incluso cantidades de agua relativamente pequeñas, que naturalmente están ya presentes la mayor parte de las veces en el material crudo, pueden ser suficientes para el transcurso de la reacción de combinación.

También existe libertad en la elección del disolvente orgánico, aunque la mayor parte de las veces son convenientes metanol, etanol acetona, dimetilformamina y dioxolano, o sus mezclas entre ellos o con otros disolventes orgánicos, a causa del más rápido transcurso de la reacción, sin que esto dé lugar a un producto pegajoso y difícilmente separable y que haya de ser purificado. El dioxolano y la formamina proporcionan productos finales blancos especialmente satisfactorios.

Una forma de realización especial que conduce en



efecto a pérdidas de disolvente pequeñas, es una en la que se añaden tan pequeñas cantidades de líquido que la mezcla de reacción adopta una consistencia grumosa más o menos a modo de pasta. La duración de la reacción es sin embargo, --
5 frecuentemente muy importante.

La limitación de la cantidad de agua es especialmente conveniente con una larga duración de la reacción, ya que si no pueden aparecer importantes pérdidas por hidrólisis del monocloroacetato o del dicloroacetato. También, la
10 mayor parte de las veces con poca cantidad de agua la separación del producto final transcurre con mayor sencillez y se tiene menor pérdida de disolvente orgánico.

También la temperatura tiene una gran influencia. A temperatura normal (temperatura ambiente) la reacción --
15 transcurre en la mayor parte de los casos muy lentamente, pero se obtienen excelentes productos. Para aplicaciones normales de los productos finales, es muy apropiada una temperatura de 50 a 60° C y un tiempo de algunos segundos. En este caso, se obtienen productos finales bien reproducibles
20 de calidad constante.

En lugar de los disolventes anteriores se pueden utilizar también líquidos tales como benceno, tolueno, y hexano, obteniéndose dos fases líquidas. Por lo demás, esto también ocurre cuando se utiliza acetona, ya que la lejía se disuelve muy mal en ésta. Una buena agitación es --
25



una exigencia principal especialmente en este caso, pero --
también es necesaria con un líquido homogéneo para lograr --
un producto final constante. La ventaja de dos fases líqui-
das consiste la mayor parte de las veces en la posibilidad
5 de poner en contacto los ácidos grasos monohalogenados y di-
halogenados utilizados con mayor regularidad y de forma me-
jor controlada con almidones, amilosa, amilopectina o pro-
ductos similares.

El producto final obtenido se obtiene, por elec-
10 ción apropiada de la mezcla de reacción, tanto con una fase
líquida homogénea como con una fase líquida heterogénea, en
forma de una suspensión o pasta, que es susceptible de ser
filtrada o centrifugada y desde la cual, para evitar ulte-
riores reacciones, se han de eliminar las aguas madres. Es
15 to se realiza de forma conveniente separando por lavado o -
cubriendo con metanol o etanol anhidros. Otros disolventes
anhidros miscibles con agua, con bajo punto de ebullición,
son también utilizables. Sin embargo, deben tener preferi-
blemente un bajo punto de ebullición, ya que deben ser eli-
20 minados de nuevo por secado. El secado se realiza ventajo-
samente en capas delgadas, eventualmente bajo presión redu-
cida y con circulación o paso sobre la superficie de una co-
rriente de aire desde seca hasta poco húmeda.

Las propiedades del producto final pueden variar
25 ampliamente y por lo tanto pueden ser acomodadas a la utili-



zación final. También el grado de sustitución puede ser regulado dentro de amplios límites.

El grado de hinchamiento puede ser regulado por elección de las condiciones de reacción hasta un valor previamente determinado. Las aplicaciones técnicas se basan principalmente en el comportamiento reológico, en la alta velocidad de disolución y en las posibilidades de aplicar los productos correspondientes en el sector de los comestibles. En este caso, es de gran importancia también el hecho de que los almidones combinados de acuerdo con el invento son menos sensibles al pH y también en ambientes acuosos que contienen electrolitos muestran excelentes propiedades formadoras de gel. Con ello se pueden preparar mayonesas, mermeladas, mezclas de helados y similares, muy estables. La aplicación en la industria de materiales combustibles sólidos, por ejemplo fuegos artificiales, cerillas y materiales explosivos, tiene la ventaja de una combustión muy homogénea y menos chisporroteante o formadora de chispas, probablemente por influencia de la formación de cristales. El producto tiene también grandes ventajas en el tratamiento de materiales textiles, sin más en calidad de agente de espesamiento o en calidad de agente auxiliar en la estampación de textiles. Los fenómenos de sinéresis no aparecen o aparecen solo en medida insignificante incluso con un largo almacenamiento del gel formado. Los papeles pintados pa



ra paredes pueden ser pegados directamente a paredes que --
contienen silicatos, de manera muy sencilla, con ayuda de --
dispersiones diluídas por ejemplo de amilosas combinadas de
acuerdo con el invento. El grado de sustitución de las com
5 binaciones bilaterales de éter necesita ser solamente muy --
bajo y se encuentra en el valor general entre 0,01 y 0,04 a
0,05. Bajos grados de sustitución proporcionan evidentemen
te un producto susceptible de hincharse en agua. Sin embar
go, productos con un grado de sustitución de 0,05 pueden --
10 formar, todavía un gel sin formación de un residuo en medio
acuoso, aunque para la formación de un gel muy consistente
es necesaria una conce tración más alta. Por encima del --
grado de sustitución desde 0,06 hasta 0,07 los productos --
tienen una importancia práctica considerablemente más peque
15 ña.

Seguidamente se dan algunos ejemplos sin que el -
invento esté limitado a ellos.

Ejemplo 1.-- Se preparó una mezcla normal que con
sistía en fécula de patata y 1,05 moles de monocloroacetato
20 de sodio en 162 g del almidón (una unidad de glucosa). Por
unidad de glucosa se añadieron diferentes cantidades de áci
do dicloroacético.

En la tabla siguiente están dadas las composicio
nes de las mezclas de reacción.

25



70

5

Tabla 1.- Tabla de conjunto de la composición de las mezclas de reacción utilizadas para la síntesis de las series de preparados J. y N.

Preparado número	J 64816 N 64920	J64815 N64921	J 64817 N 64922	J 64818 N 64923	J 64819 N 64924	
10	Componente, nombre y particularidades					Unidades de peso
	Acetona Calidad técnica	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
	Fécula de patata Calidad comercial AVEBE "supra", contenido de humedad 18,0 %	100	100	100	100	100
15	Lejía de sosa Contenido de NaOH 34,0 % en peso	81	89	96	105	120
	Monocloroacetato de sodio Calidad técnica, contenido de material activo aproximadamente 80 % en peso	63	63	63	63	63
20	Dicloroacetato de sodio Calidad técnica, contenido de material activo aproximadamente 95 % en peso	5	10	15	20	30
25	Agua	27	27	27	27	27



Los resultados fueron los siguientes :

Tabla 2.- Influencia de la proporción molar de dicloroacetato de sodio a almidón sobre la solubilidad y la capacidad de hinchamiento.

5

Reacción : Monocloroacetato de sodio + dicloroacetato de sodio + almidón

Duración de la reacción : 120 minutos

Temperatura de reacción : 55,0^o C.

10

SIGUE

15

20

25



Continúa

Ensayo	Serie Num.	Proporción molar de di- cloroaceta- to de sodio a almidón	Grado de sus- titu- ción - (total)	Solubilidad o poder de hin- chamiento del derivado en agua a 20°C y a una concen- tración P. en g/100 ml		
		Moles de di- cloroaceta- to de sodio /moles de - almidón	S.G.	Concen- tración (P) g/ 100ml	Solu- bili- dad	Poder de hinchamien- to g de agua/g.
J	64816	0,065	0,59	0,25	6,3	144
	64815	0,129	0,55	0,25	5,5	112
	64817	0,194	0,59	0,25	4,0	82
	64818	0,258	0,61	0,25	3,8	71
	64819	0,388	0,63	0,25	2,8	58
N	64920	0,065	0,62	0,25	5,2	180
	64921	0,129	0,56	0,25		117
	64922	0,194	0,56	0,25	4,2	97
	64923	0,258	0,61	0,25	3,4	75
	64924	0,388	0,63	0,25	2,2	55

15 Los ensayos se repitieron sin adición de monoclora-
acetato de sodio, pero bajo condiciones por lo demás idénti-
cas. Se mostraron los siguientes resultados :

20

25



12 c

Tabla 3.- Relación entre la proporción molar de dicloroacetato de sodio a almidón y el grado de sustitución

Reacción : Dicloroacetato de sodio + almidón

Duración de la reacción : 120 minutos

5 Temperatura de reacción : 55,0^o C.

10	Ensayo		Grado de sustitución	Solubilidad o poder de hinchamiento del derivado en agua a 20°C y a una concentración P. en g/100 ml			
	Serie	Núm.		Proporción molar de dicloroacetato de sodio a almidón	Concen-tración (P) g/100 ml	Solu-bilidad	Poder de hinchamiento g de agua/g.
			S.G.				
		Moles de dicloroacetato de sodio / moles de almidón					
	K	64930	0,065	0,03	0,25	1,6	21
		64931	0,129	0,04	0,25	3,2	25
		64932	0,194	0,05	0,25	0,8	17
		64933	0,258	0,07	0,25	1,6	16
15		64934	0,388	0,09	0,25	1,3	20

La diferencia de grados de sustitución entre la tabla 1 y la tabla 3 proporciona una impresión sobre el grado de sustitución logrado mediante el monocloraacetato de sodio.

20 Tal como se muestra, la serie de ensayos N es el doble de la serie de ensayos J.

25 El poder de hinchamiento fué determinado añadiendo a 20 ml de agua respectivamente : 0,030; 0,050; 0,080 y -- 0,150 g del producto final seco, agitando el conjunto con -- una microespátula, y centrifugando, después de 2 horas de --



agitación a fondo, el gel obtenido durante 10 minutos en una centrífuga con un campo de aceleración de 3200 veces la aceleración de gravedad. Las capas de líquido así obtenidas -- fueron decantadas desde el residuo de gel y fueron pesadas.

5 La diferencia con la cantidad primitiva de agua muestra entonces el peso de agua que fué retenido por el producto. En
10 entonces, se representaron en un gráfico las cantidades de líquido retenidas en el producto final con relación al peso de agente de hinchamiento, y se extrapolaron hasta una concen--
15 tración nula. A partir de ello se obtuvo, por lo tanto, un grado relativo de hinchamiento que era independiente de la -
20 concentración. Todas la determinaciones se realizaron con - un pH de líquido igual (pH = 7).

Incluso con un pH superior a 14 los preparados pro
15 porcionaron soluciones acuosas de viscosidad estable.

El color era algo amarillento, probablemente a cau
sa de una reacción secundaria entre acetona y ácido dicloroa
cético. Cuando se utilizó dioxolano ($\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OCH}_2$) en cali--
dad de disolvente, en lugar de la acetona, se obtuvieron pro
20 ductos finales blancos transparentes.

Los productos finales fueron separados por filtra
ción desde la mezcla de reacción después de acidificar con -
HCl hasta pH = 1,1, fueron lavados con metanol acuoso al - -
80 %, después fueron suspendidos en metanol al 80 %, después
25 fueron llevados hasta pH 5 a 6 con lejía de sosa al 34 %, y



fueron filtrados de nuevo. El producto que quedó después de ésto sobre el filtro fué lavado con metanol al 100 % y fué - socado a 80° C. El rendimiento fué siempre de aproximadamen - te 85 % de la teoría.

5 Ejemplo 2.- 100 g de almidón (humedad 18 %) fue - ron suspendidos en 200 ml de almidón, añadiéndose después -- 60 g de solución al 33 % de KOH. A esta mezcla se añadió -- una mezcla de 42,5 g de monocloroacetato y 7,5 g de dicloroa -
10 ción a 55° C.

El grado de sustitución del producto final tratado de acuerdo con el ejemplo 1 era de 0,65, de los cuales 0,05 eran por combinación. Cuando se sustituyó el metanol por -- acetona, entonces se debió utilizar la mitad de la cantidad
15 de solución de KOH y se debieron añadir 18 g de monocloroace - tato con 2 g de dicloroacetato, para obtener, bajo condicio - nes por lo demás iguales, el mismo grado de sustitución y la misma capacidad de hinchamiento.

A partir de ésto se desprende la gran influencia -
20 del disolvente sobre la velocidad de reacción.

Quando se sustituyó el metanol por 150 ml de aceto - na y se añadieron 42,5 g de monocloroacetato y 7,5 g de di - cloroacetato, entonces el producto final dió un grado de sus - titución de 0,85.

25 Ejemplo 3.- Se repitió el ensayo de acuerdo con -



el Ejemplo 2 con 200 ml de metanol en calidad de disolvente, con la diferencia de que el metanol fué sustituido por un volumen igual del diacetal cíclico a base de dietilenglicol y formaldehído. El producto final mostró un color blanco --
5 transparente y casi el mismo grado de sustitución que el producto obtenido con 200 ml de metanol.

Ejemplo 4.- Variación de la cantidad de dicloroacetato : 50 g de almidón, 100 ml de metanol y 30 g de solución al 33 % de NaOH fueron agitados durante 0,25 horas a --
10 55° C. Seguidamente, se añadieron 25 g de una mezcla de monocloroacetato y dicloroacetato, variándose sistemáticamente la cantidad de dicloroacetato (DCA) calculada con relación a la de monocloroacetato (MCA) (ambos en forma de sal de Na).

15 Después de la reacción, el producto fué tratado -- por filtración, adición de 150 ml de metanol al 80 %, agitación durante 15 minutos y nueva filtración. Después de ésto, se añadieron 120 ml de metanol al 100 % y 15 ml de agua y --
20 ácido clorhídrico al 25 % hasta pH = 7. Se agitó durante 30 minutos y se añadió siempre ácido clorhídrico para mantener el valor del pH en 7. Acto seguido, se realizó nueva filtración, adición de 50 ml de metanol al 100 %, nueva filtración y secado a 80° C.

Los resultados fueron los siguientes :

25

	% de DCA calculado con relación MCA	Propiedades del producto final en solución acuosa al 2 %
	1	Solución viscosa
	5	Solución más viscosa
5	10	Solución muy viscosa
	15	Formación de gel
	20	Gel algo más consistente
	30	Gel casi igualmente consistente que con -- 20 % de DCA
	50	Dispersión diluída que forma precipitado
10	100	Insoluble en agua

La combinación aumenta aquí continuamente, con lo que a aproximadamente 30 %, bajo estas condiciones de reacción, el producto se hace cada vez menos soluble.

15 Ejemplo 5.- Variación de la duración de la reacción.

Mezcla de partida : 100 g de almidón (18 % de -- humedad); 200 ml de metanol; 60 g de solución al 33 % de -- NaOH; 42,5 g de MCA; 7,5 g de DCA (Sal de Na).

20 El tratamiento y la transformación corresponden al Ejemplo 4, pero se variaron los tiempos de reacción.

Los resultados fueron los siguientes :

25



Número	Tiempo de reacción en horas	Propiedades del producto en solución acuosa al 2 %
1	1	Formación de gel
2	1½	Gel algo más consistente
5	3	El mismo gel que en el nº 2
4	2½	El mismo gel que en el nº 2
5	5	Gel algo más consistente

Ejemplo 6.- Tratamiento previo y ulterior con ácido clorhídrico.

10 50 g de fécula de maíz fueron agitados durante 1 - hora con 400 ml de metanol al 90 % y 35 ml de ácido clorhídrico al 25 %, después de lo cual se filtró.

Después de ésto, se añadieron 100 ml de metanol al 80 % y se neutralizó en 5 minutos con lejía de sosa (al 33%).

15 Después de filtrar, el producto de acuerdo con el Ejemplo 4 fué carboximetilado con 15 % de DCA calculado con relación - al MCA.

20 En solución acuosa al 2 % el producto se hincha solo después de agitar. Es algo menos consistente que un producto similar, no tratado previamente con ácido clorhídrico, probablemente porque el ácido clorhídrico no estaba totalmente neutralizado en el interior de los gránulos de almidón y como consecuencia se trabajaba con una más baja concentración de lejía.

25 El mismo producto fué preparado bajo condiciones -



por lo demás idénticas pero siendo tratado, el producto final con ácido clorhídrico (al 25 %) y neutralizado después de ésto.

5 El producto final se hincha espontaneamente en --
agua con formación de un gel al 2 % . Sin embargo, el gel -
formado es menos consistente que sin acidificación con solu-
ción de ácido clorhídrico. Si se añade lejía hasta un valor
de pH de 8 y superior, el gel más o menos granulado se trans-
forma en un gel muy consistente.

10 El hinchamiento espontáneo es inherente a la combi-
nación por formación del éster de MCA. En el tratamiento ul-
terior con ácido clorhídrico esta formación de éster llega -
demasiado lejos para disminuir de nuevo por adición de lejía.

15 De esta manera se puede influir además porterior--
mente sobre el comportamiento del producto final.

Ejemplo 7.- Variación del disolvente.

Se repitieron los ensayos de acuerdo con el Ejem-
plo 4, pero con mezclas de reacción que consistían en : 25 g
de almidón, 50 ml de acetona, 7,5 g de NaOH al 33 %; 5 g de
20 MCA + DCA:

Tratamiento de acuerdo con el Ejemplo 4.

Los resultados fueron los siguientes :



	% de DCA calculado con relación a MCA	Propiedades del producto final en solución acuosa al 2 %
	0	Solución viscosa
	5	Solución más concentrada, más espesa
5	10	Gel como con 15 % de DCA de acuerdo con el ejemplo 4
	15	Gel menos consistente
	20	Gel poco consistente que forma precipitado, el producto es amarillo
	30	Id.
	50	Id.
10	100	Id.

15 Por variación del tiempo de reacción desde 0,5 hasta 5 horas a 55° C se mostró en este caso, igual que en el Ejemplo 4, que después de 2 horas se había alcanzado prácticamente el valor óptimo, partiendo de la mezcla en que el DCA era el 10 % de la cantidad de MCA.

La sustitución del almidón por almidón de tapioca, de centeno, de arroz y de soja mostró poca influencia sobre el producto final en la mezcla, en que el DCA era el 10 % de MCA.

20 El producto obtenido de esta manera con fécula de patata, que había reaccionado durante 2 horas a 55° C, y que había sido tratado de la manera citada en el Ejemplo 4, se mostró en solución acuosa al 2 % como un agente excelente para el encolado de papeles pintados sobre una pared recubierta con cemento. La pared correspondiente, de 4 x 8 m de su-

25



perficie, fué recubierta con la solución, igual que el papel pintado. El tratamiento era muy sencillo y el pegamento no formó ninguna pella y se extendía de manera muy uniforme sobre las correspondientes superficies. Después de 1 año, el
5 aspecto del papel pintado estaba todavía en un excelente estado, sin defectos de ninguna clase.

Ejemplo 8.- Propiedades del producto obtenido de acuerdo con el Ejemplo 2 con 200 ml de metanol.

El producto final de acuerdo con el Ejemplo 2 fué
10 añadido a 100 ml de solución de NaCl con diferentes concentraciones en una cantidad tal que se obtuvo un gel de igual consistencia que con 2 % del producto en 100 ml de agua sin adición de sales. La consistencia fué comprobada visualmente.

15 Los resultados fueron los siguientes :

20

25



Núm.	Núm. de g de NaCl - por 100 g de agua	Núm. de g de producto final necesarios para una consistencia igual que con agua exenta de sales	% de NaCl calculado con relación a la cantidad de producto final
5	1	0	2,0
	2	0,1	2,8
	3	0,5	4,3
	4	1,0	5,0
	5	2,0	6,0
10	6	4,0	6,4
	7	10,0	7,0
	8	20,0	7,0
	9	30,0	7,0

15 Al elevar la concentración del producto final, aumenta en todos los casos la consistencia del gel. Cuando se añade lejía al gel, se conserva la estructura del gel, incluso a pH 14. En el último caso el gel es algo menos consistente por la influencia del electrólito.

20 Ejemplo 9.- Una mezcla de 100 g de almidón (con 18 % de humedad), 200ml de metanol, 60 g de NaOH al 33 % y 66 g de una mezcla con 15 % de DCA y 85 % de MCA, fué tratada según la manera descrita en el Ejemplo 4, pero a diferentes temperaturas.

25 Los resultados fueron los siguientes :



Ambos productos, en solución acuosa al 2 %, eran significati-
vamente menos viscosos que el producto obtenido a partir de
almidón bajo las mismas condiciones.

5 La presente solicitud que corresponde a la presen-
tada en Holanda, el 30 de Mayo de 1.967, bajo el número
67-07457, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vi-
gente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

15

20

25



REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la preparación de nuevas -
sustancias formadoras de gel a partir de sustancias macromo-
leculares, constituidas principalmente por unidades de alfa-
1,4-glucopiranosas, especialmente almidones, amilosa, y amilo-
pectina, caracterizado porque se ponen en contacto los pro-
10 ductos finales macromoleculares, en medio alcalino en presen-
cia de agua y de un disolvente orgánico, tanto con un ácido
graso monohalogenado como con un ácido graso dihalogenado, a
temperatura normal, elevada o reducida, bajo presión normal,
elevada o reducida, y se separa el producto de reacción des-
15 de el líquido, desde después de media hora hasta después de
96 horas, dependiendo de las condiciones de reacción.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la cantidad de ácido graso monohalogenado
es mayor que la cantidad de ácido graso dihalogenado.

20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y
2, caracterizado porque se ponen en contacto los almidones,
tal como están o después de eliminar uno de ambos componen-
tes principales, tanto con un ácido graso monohalogenado co-
mo con un ácido graso dihalogenado.

25 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a



3, caracterizado porque se utilizan ácido monocloroacético y ácido dicloroacético.

5 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque al producto de partida se añade tanto una solución acuosa concentrada de lejía como una mezcla de ácido monocloroacético y ácido dicloroacético.

10 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque al producto de partida se añaden primeramente lejía acuosa y ácido monocloroacético y 1 a 24 horas más tarde, ácido dicloroacético.

7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se añade el ácido graso dihalogenado en una cantidad de 1 a 40 %, preferiblemente de 10 a 20 %, referida al ácido graso monohalogenado.

15 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se realiza la reacción en presencia de menos de 1 % de agua con relación al producto final y de 50 a 150 % de disolvente orgánico con relación al producto de partida.

20 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en calidad de disolvente orgánico se utilizan líquidos orgánicos portadores de grupos alcohol, tales como acetona, metanol, etanol y dimetil-formamida.

25 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se realiza la reacción en presencia de --



una cantidad tan pequeña de líquido que la mezcla de reacción muestra una consistencia grumosa.

11.- Procedimiento según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se utiliza una mezcla de reacción que contiene 20 a 30 % de almidón, 30 a 50 % de acetona, 3 a 10 % de hidróxido alcalino, 10 a 15 % de monocloroacetato alcalino, 2 a 3 % de dicloroacetato alcalino y 7 a 15 % de agua.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción durante al menos 2 horas a una temperatura de 50 a 60° C.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en calidad de disolvente se utiliza dioxolano.

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva a cabo la reacción en una mezcla de agua y un líquido orgánico solo parcialmente miscible con la fase acuosa bajo las condiciones de reacción, tal como benceno, tolueno o hexano.

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se prepara primeramente el alcali-metiléter del producto de partida, y se hace reaccionar a éste con ácido graso dihalogenado, ya sea o no después de separación del medio de reacción y de purificación.

16.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a



15, caracterizado porque se lava el producto de reacción con un disolvente orgánico miscible con agua, especialmente metanol anhidro.

17.- Procedimiento para la preparación de nuevas sustancias formadoras de gel.

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

Esta Memoria consta de treinta hojas, escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 7 JUN 1969

P. A.