

384 126

P.- 45.946

SEC		
C	100	
CLAS. C-13		
Ser. L		

No 83605
U.S. Ser. No 862.969
Case D/4417 JS

Memoria descriptiva

17 NOV. 1970

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de CPC INTERNATIONAL INC.

entidad / ~~nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en International Plaza, Englewood Cliffs, Nueva Jersey, Estados Unidos de América

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN DERIVADO DE ALMIDON"
(Clase Internacional C131)

13.11.70

- 1 -

BAD ORIGINAL

Esta invención se refiere a un procedimiento para la preparación de derivados de almidón relativamente no viscosos. Se refiere también a la preparación de derivados de almidón que son especialmente útiles en el tratamiento de hilos para aumentar sus propiedades físicas.

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar un derivado de almidón relativamente no viscoso, que comprende reticular un almidón de bajo punto de ebullición y hacer reaccionar el almidón reticulado resultante con un anhídrido policarboxílico, a un pH de desde aproximadamente 8,0 a aproximadamente 10,0; proporciona también el derivado de almidón resultante de este procedimiento, un método de utilizar dicho derivado para aprestar fibras, y las fibras resultantes.

El almidón y los derivados de almidón se utilizan por la industria textil como apresto de recubrimiento para reforzar los hilos de urdimbre y mejorar su resistencia a la abrasión durante su tejido. Este procedimiento de apresto se llama frecuentemente encolado de la urdimbre. Los hilos hilados a partir de fibras cortadas, tales como el algodón, son encolados en urdimbre con disoluciones de almidón para aumentar la resistencia mecánica y la resistencia a la abrasión del hilo, y para reducir la pelusa del hilo pegando las fibras superficiales salientes al cuerpo del hilo. Por medio de esta acción, la resistencia del hilo es aumentada un 10-30%, y la mayor rigidez facilita el manejo cuando se inicia el paso de la urdimbre a través del telar. Para conseguir estas acciones, se aplican películas de apres-

to en forma de recubrimiento delgado sobre la superficie del hilo, y ha de penetrar en el hilo sólo lo bastante para dar una adhesión satisfactoria de la película de apresto. Si el apresto penetra en el interior del hilo, éste será demasiado rígido. La cantidad de apresto añadida a los hilos hilados es usualmente de 10-15% del peso del hilo sin apresto, aunque pueden usarse cantidades más pequeñas.

Los hilos compuestos de filamentos continuos son encolados con almidón, almidones modificados químicamente, polímeros sintéticos solubles en agua, o mezclas de estos materiales. Los hilos en filamentos son aprestados para darles resistencia a la abrasión y para aglutinar los filamentos individuales. Los filamentos son aglutinados o pegados para evitar la formación de "boias de pelusa", que tiene lugar cuando se rompe un filamento aislado y es empujado hacia atrás a lo largo del cuerpo del hilo. Si los filamentos no son aglutinados, los filamentos rotos se acumulan hasta que causan una madeja suficiente para hacer actuar el mecanismo de detención o parada del telar. Los materiales usados para aprestar hilos de filamentos han de penetrar por completo en el hilo. La cantidad del apresto que se añade a los hilos de filamentos es de 3-5% del peso del hilo sin apresto, y esta pequeña cantidad no causa una excesiva rigidez en el hilo.

Las disoluciones de apresto para hilos de urdiambre han de tener muchas propiedades específicas. No han de ser caras; han de prepararse fácilmente, tienen que caracterizarse por una viscosidad y un contenido de

sólidos uniformes. Como la operación de encolado de urdimbre, como la mayoría de los demás procedimientos industriales, se efectúa a la velocidad máxima para minimizar la mano de obra y el valor de los gastos generales, las disoluciones de apresto han de estar exentas de tendencia a la espumación; y es deseable que sean relativamente no viscosas para permitir la rápida operación anterior del procedimiento de encolado de urdimbre.

Para el apresto de urdimbre se han señalado como útiles una amplia variedad de derivados de almidón, además del propio almidón. Incluyen los almidones catiónicos, las dextrinas, los almidones modificados con ácidos, el hidroxietil almidón, carboximetil almidón, almidones oxidados, acetato de almidón y fosfato de almidón. El almidón de maíz modificado con ácidos, en particular, ha encontrado una amplia utilización para este fin, destinándose la mayor parte del mismo a la producción de géneros de algodón y mezclas de algodón-tejido sintéticos. El almidón modificado con ácidos es superior al propio almidón en el apresto de urdimbre, y en muchas otras aplicaciones textiles, principalmente por su viscosidad reducida. Aunque los almidones reticulados son aprestos efectivos de urdimbre, por la buena resistencia a la abrasión derivada del efecto de los gránulos hinchados pero no rotos de almidón, han de utilizarse a un contenido de sólidos relativamente grande, y dan como resultado una fibra algo frágil; además, en algunos casos hay un problema de retroceso.

Un objeto principal de la presente invención es la preparación de una composición de apresto de urdim-

bre.

Otro objeto de la presente invención es la preparación de una composición relativamente no viscosa para el apresto de urdiambre.

5 Otro objeto más de la presente invención es la preparación de una composición de apresto de urdiambre que se deriva de un almidón modificado con ácidos y/o almidón oxidado.

10 Otro objeto de la presente invención es la preparación de una composición de apresto de urdiambre que es un almidón reticulado.

Estos y otros objetos de la presente invención se alcanzan por medio de un procedimiento que comprende hacer reaccionar un anhídrido policarboxílico con un almidón reticulado de bajo punto de ebullición. En una realización preferida, la reacción es llevada a cabo a un pH de desde aproximadamente 8,0 a aproximadamente 10,0.

15 El almidón usado como materia prima final puede ser de cualquier tipo. Puede ser un almidón de raíz o de tipo de raíz; tal como los almidones de tapioca, patata, maíz ceroso, sagú, sorgo ceroso, batata o arrurruz. Puede ser también un almidón de cereales, tal como almidón de maíz, trigo, arroz, sorgo o de maíz de alto contenido de amilosa. Por su fácil disponibilidad, se prefiere el almidón de maíz.

25 El almidón de bajo punto de ebullición puede ser un almidón modificado con ácidos o puede ser un almidón oxidado.

30 El almidón modificado por ácidos puede pre-

pararse por cualquiera de los varios métodos conocidos expuestos en la técnica anterior. Los métodos expuestos en la Patente de los EE.UU. Nº 2.967.178 son especialmente adecuados. Uno de estos métodos comprende calentar, a una temperatura relativamente baja, una mezcla de almidón y ácido clorhídrico a un pH en el intervalo de desde aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,5. La reacción se lleva a cabo durante un período de tiempo tal que se obtiene un producto de viscosidad aproximadamente intermedia entre la del propio almidón y el agua. Una forma preferida de expresar la fluidez de un almidón modificado con ácido es en términos de su viscosidad de Scott, cuya determinación se explica en II Whistler y Paschall, Starch: Chemistry and Technology, 604-5 (1967). Los almidones modificados con ácidos de la invención han de tener una viscosidad Scott en el intervalo de desde aproximadamente 55 gramos/40 segundos a aproximadamente 25 gramos/40 segundos. El almidón de maíz ordinario tiene una viscosidad Scott de 12 gramos/70 segundos. Corrientemente, el tiempo de la reacción de modificación con ácido está en el intervalo de desde aproximadamente 2 a aproximadamente 10 horas, requiriendo el uso de un medio ácido más débil un tiempo más largo de reacción, y permitiendo un medio ácido más fuerte un tiempo más corto de reacción. La temperatura de la reacción está generalmente en el intervalo de desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 55°C.

Puede usarse ácido sulfúrico en lugar del ácido clorhídrico. Pueden emplearse otros ácidos minerales, pero en general en la preparación de un almidón modificado con ácidos se utiliza o bien ácido clorhídrico o

ácido sulfúrico.

5 El almidón oxidado adecuado para su empleo en la invención puede prepararse por reacción de almidón con un hipoclorito alcalino. La reacción es muy conocida y se describe en el texto de Whistler y otros citado anteriormente, págs. 238-242.

10 La operación de reticulación puede llevarse a cabo con cualquiera de los métodos conocidos para realizar este tipo de reacción con el almidón. La reticulación, denominada frecuentemente enlace cruzado, se efectúa uniendo moléculas independientes de almidón a través de sus grupos de hidroxilo, y para este fin sirve cualquier molécula capaz de reaccionar con dos o más grupos de hidroxilo. Estos agentes de reticulación reaccionan ordinariamente con el almidón por medio de una reacción de esterificación o de esterificación. La epicalorhidrina, el dióxido de butadieno y los aldehidos son ejemplos de agentes de reticulación por esterificación; los ejemplos representativos de agentes de reticulación por esterifi-

15 cación incluyen oxicloruro de fósforo, diisocianatos, cloruro cianúrico, trimetafosfato de sodio y hexametafosfato de sodio. Como todos estos reactivos, cuando reaccionan con el almidón en forma de gránulos no gelatinizados, dan como resultado una reticulación de los grupos de hidroxilo de la molécula de almidón, se denominan en adelante en la Memoria "agentes de reticulación", siendo o bien agentes de reticulación por esterificación, o agentes de reticulación por esterificación.

20

25

30 La cantidad de agente de reticulación que ha de utilizarse en la invención es tal que produzca un

almidón reticulado con una viscosidad de Scott en el intervalo de desde aproximadamente 55 gramos/40 segundos a aproximadamente 15 gramos/40 segundos. Cuando el agente de reticulación usado es trimetafosfato de sodio, por ejemplo, una cantidad adecuada está en el intervalo de desde aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7%, basada en el peso de almidón seco.

5

La reacción de reticulación se efectúa simplemente mezclando el almidón modificado con ácido y el agente de reticulación en un medio acuoso, y manteniendo la temperatura a 5-60°C hasta que el producto tiene la viscosidad Scott deseada. No se ha de permitir que ni el pH ni la temperatura sean tan altos que causen gelatinización.

10

La reacción de acilación se efectúa por reacción del almidón con un anhídrido policarboxílico. Esto implica también una reacción de esterificación con los grupos de hidroxilo de la molécula de almidón. Los anhídridos policarboxílicos incluyen anhídridos policarboxílicos alifáticos, alicíclicos y aromáticos, principalmente los anhídridos dicarboxílicos, y preferiblemente el anhídrido maleico y el anhídrido succínico. Otros incluyen los anhídridos glutárico, ftálico, trimelítico, itacónico y citracónico. La reacción de acilación ha de seguir, preferiblemente, a la reacción de reticulación, aunque en algunos casos puede invertirse el orden de estas reacciones; en algunos casos es deseable permitir que tengan lugar simultáneamente.

15

20

25

La cantidad del anhídrido policarboxílico usado es tal que dé un producto que tiene un grado de

30

5 sustitución (D.S.) de al menos aproximadamente 0,02. El
límite superior de D.S. es de aproximadamente 0,10. El
valor de D.S. indica la concentración de unidades de
ácido policarboxílico por unidad de glucosa anhidra en
la cadena de almidón, siendo 3,0 el máximo D.S. porque
hay tres grupos de hidroxilo por cada unidad de anhidro-
glucosa. Una cantidad adecuada de anhídrido maleico
(cuando es el anhídrido policarboxílico usado) está, por
ejemplo, en el intervalo de desde aproximadamente 1,0%
10 a aproximadamente 10,0%, basado en el peso de almidón
seco.

15 La reacción del almidón modificado con ácido
y reticulado con el anhídrido policarboxílico comprende
simplemente mezclarlos en un medio acuoso a una tempera-
tura en el intervalo de desde aproximadamente 20°C a
aproximadamente 60°C. La mezcla de reacción es general-
mente alcalina para alcanzar los mejores resultados, y
en un caso particularmente preferido el pH está en el
estrecho intervalo de 8,0 a 10,0. La reacción implica la
5 20 apertura del enlace de anhídrido con formación de un éster
entre la molécula de almidón y una molécula de ácido
policarboxílico, y formación de un almidón carboxilato
de sodio. A medida que transcurre esta reacción, la aci-
dez puede controlarse por adición de hidróxido de sodio
acuoso.
10 25

15 30 El reaccionante de anhídrido policarboxílico
puede ser añadido a la mezcla de reacción como tal, por
ej. en forma de briquetas, o en forma de una disolución
en acetona, o cloroformo, o algún otro disolvente inerte.
Se prefiere la acetona.

13.11.70

La reacción transcurre mejor en medios concentrados, y es preferible que la mezcla de reacción contenga tan poca agua, u otros medios de suspensión, como se requiera para permitir un manejo conveniente.

5 Una mezcla de reacción que contiene 55% de agua produce una reacción muy eficiente. Las mezclas menos concentradas, es decir, que contienen 70-80% de agua, son, sin embargo, adecuadas para los fines de la invención.

10 La preparación de las composiciones de la invención es ilustrada por medio de los siguientes ejemplos específicos:

EJEMPLO I

PREPARACION DE ALMIDON MODIFICADO CON ACIDO

15 Una suspensión acuosa de almidón al 41% es tratada a 53°C con ácido sulfúrico acuoso al 55% durante 7 horas. El producto se neutraliza con hidróxido de sodio acuoso al 6% hasta un pH de 4,5; la mezcla neutralizada tiene una viscosidad Scott de 35 gramos/57 segundos y una fluidez de 48.

20

EJEMPLO II

Se repite el procedimiento del Ejemplo I usando una cantidad correspondiente (para producir el mismo pH) de ácido clorhídrico. El producto resultante, por neutralización hasta un pH de 4,5 con carbonato de sodio acuoso al 12%, tiene una viscosidad de Scott de 35 gramos/54 segundos y una fluidez de 48.

25

EJEMPLO III

Una suspensión acuosa de almidón al 41% (100 partes) es tratada a 15,620 con 2,6 partes de cloro en forma de una disolución acuosa alcalina que contiene 13,8% de cloro y 4,2 de hidróxido de sodio. Después de 2 horas, la mezcla de reacción tiene una viscosidad Scott de 40 gramos/54 segundos. El producto se neutraliza hasta pH de 6,1 con ácido sulfúrico acuoso al 95%, y después es tratado con 0,4% de bisulfito de sodio.

EJEMPLO IV

Una disolución de 45,4 kg. de hidróxido de sodio en 2280 litros de agua se añade a 11350 kg. (d.s.) del anterior almidón modificado con ácido, y se agita mientras se añade una disolución de 56,2 kg. de trimetafosfato de sodio en 1140 litros de agua. La temperatura de la mezcla se mantiene a 49-520C, agitando al mismo tiempo, durante 8 horas. El producto reticulado resultante tiene una viscosidad Scott de 25 gramos/72 segundos.

EJEMPLO V

Una mezcla de 100 gramos del producto de almidón modificado con ácido del Ejemplo I se mezcla con 150 partes de disolución acuosa de hidróxido de sodio al 0,6% y 0,04 partes de epíclorhidrina. La suspensión resultante se agita durante 16 horas a una temperatura de 25-302C, para producir el almidón modificado con ácido y reticulado desecado.

EJEMPLO VI

Una mezcla de 6.353 partes (d.s.) del almidón modificado con ácido y reticulado obtenido como en el Ejemplo IV es tratada en porciones con una disolución de 212 partes de anhídrido maleico en 424 partes de acetona. El pH se mantiene a aproximadamente 9,0 por adición de hidróxido de sodio acuoso. La reacción deseada es completa en cuestión de minutos después de la adición de la última porción de anhídrido maleico, después de lo cual el producto es neutralizado hasta un pH de 7 por adición de ácido sulfúrico acuoso. El producto resultante tiene un D.S. de 0,04.

EJEMPLO VII

Se repite el procedimiento del Ejemplo V empleando anhídrido succínico en lugar de anhídrido maleico. El producto resultante tiene un D.S. de 0,05.

La aplicación del producto de esta invención a fibras se realiza ordinariamente por medio de una suspensión acuosa hecha pasta o cocida, que contiene desde aproximadamente 60 a aproximadamente 239,6 gramos de producto por litro de suspensión.

Como se ha indicado anteriormente, el pH al que se lleva a cabo la reacción con el anhídrido policarboxílico es un factor importante en la preparación de una composición superior de apresto de urdimbre. Cuando se usa anhídrido maleico como anhídrido policarboxílico el pH óptimo es de 8,8, y por consiguiente se prefiere llevar a cabo esta reacción a un pH de desde aproximadamente 8 a aproximadamente 9. No obstante, a un pH

de 10, aunque la viscosidad es más alta, por ej. 700 centipoises a 8% de sólidos y 87,8°C, el producto es muy efectivo, requiriéndose una cantidad relativamente pequeña para dar buenas características de apresto de urdibre. El producto resultante tiene una viscosidad Brookfield de 400 centipoises a 12% de sólidos y 87,8°C; además, este producto se caracteriza por un grado relativamente alto de estabilidad de la viscosidad. Cuando se emplea anhídrido succínico como anhídrido policarbexílico, el pH óptimo es 9,5.

Los productos preparados como en los Ejemplos V y VI, cuando son sometidos a ensayo para determinar su efectividad como agentes de apresto en una mezcla 65/35 de poliéster/algodón, a un nivel de adición del 12%, no causan problemas de espumación, descostrado, congelación o retroceso. Además, dan buena resistencia a la abrasión a las fibras tratadas.

Todas las partes indicadas en los ejemplos y en la Memoria son en peso, si no se indica otra cosa.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 1 de octubre de 1969, bajo el número 862.969, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

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

5 1.- Un procedimiento para preparar un derivado de almidón relativamente no viscoso, caracterizado porque comprende reticular un almidón de bajo punto de ebullición y hacer reaccionar el almidón reticulado resultante con un anhídrido policarboxílico a un pH desde
10 aproximadamente 8,0 hasta aproximadamente 10,0.

 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el almidón de bajo punto de ebullición es un almidón modificado con ácido u oxidado.

15 3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la operación de reticulación se efectúa con trinitafofosfato de sodio epíclorhidrina u oxícloruro de fósforo.

 4.- Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el almidón modificado con ácido es preparado calentando una mezcla de almidón y ácido clorhídrico o sulfúrico a una temperatura dentro del margen de aproximadamente 52°C a aproximadamente 55°C, a un pH dentro del margen de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,5, durante 2 a 10 horas.
25

5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el almidón modificado por ácido tiene una viscosidad de Scott de desde aproximadamente 55 gramos/40 segundos hasta aproximadamente 25 gramos/40 segundos.

6.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el anhídrido policarboxílico está seleccionado entre un anhídrido carboxílico alifático, un anhídrido carboxílico alicíclico o un anhídrido carboxílico aromático.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el anhídrido policarboxílico es anhídrido maleico o anhídrido succínico.

8.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN DERIVADO DE ALMIDON.

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

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 20 FEB 1971

P.A.

Alberto de la Torre
Por Poderes

SAPZ

15.1.71