

386742

P-46.623

3199

386742

26 ENE



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLASE <u>C08</u>
SUBCLAS <u>B</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de GENERAL MILLS INC.

entidad / ~~de nacionalidad~~ norteamericana

con domicilio en 9200 Wayzata Boulevard, Minneapolis, Minnesota, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN ETER DE CIANOETILO DE GOMAS DE GALACTOMANAN".-

(Clase Internacional C08b)



Esta invención se refiere a gomas de galactomanan. Más específicamente, esta invención se refiere a éteres de cianoetilo de gomas de galatomanan que tienen un grado de sustitución de al menos 1,9 y a un método para prepararlos.

5 Las gomas de guara son solubles en agua y forman una disolución muy viscosa, de modo que no pueden ser manejadas o agitadas fácilmente a concentraciones superiores al 2%. Es sabido también que los éteres de cianoetilo de las gomas de galactomanan son solubles en acrilonitrilo y también forman una disolución muy viscosa que no puede ser manejada. Además, es muy conocido en la técnica el hacer reaccionar una galactomanan con acrilonitrilo en presencia de hidróxido de sodio acuoso, para producir un éter de cianoetilo de una goma de galactomanan. No obstante, estos productos de la técnica anterior tal como se exponen en la Patente de los EE.UU N^o 2.461.502, tienen limitaciones en el grado de sustitución (D.S.), que es de aproximadamente 1,8 como máximo. Tal como se usa en la Memoria, D.S. significa la sustitución de grupos de éter por unidad de azúcar anhidro.

10

15

20

En la técnica anterior se expone el empleo de 2,8 a 6,6 moles de acrilonitrilo por mol de goma, tomando 200 gramos de goma por mol de goma.

El procedimiento para producir los productos de la técnica anterior era un método de precipitación, dispersando la goma en una mezcla de hidróxido de sodio acuoso y añadiendo el acrilonitrilo a 20-40%, y por reposo, el éter de cianoetilo de galactomanan se separa de la mezcla de reacción. El precipitado era filtrado y lavado con un disolvente orgánico, usualmente metanol. Se requerían —

25

30

386742



5

10

15

20

25

30

reactores muy grandes con respecto a la cantidad usada de goma de galactomanan. Se ha comprobado ahora que el producto obtenido por el procedimiento que se expone - en la presente Memoria es capaz de tener un D.S. de al menos 1,9 y el procedimiento puede dar un rendimiento al menos doble del rendimiento en un recipiente de - reacción del mismo tamaño utilizando anteriormente. Además, el procedimiento no requiere el uso de metanol u otros disolventes orgánicos para separar el producto. Se ha comprobado ahora que controlando las condiciones de reacción es posible obtener productos que no se conseguían hasta ahora con los procedimientos conocidos.

Al poner en práctica la invención, se añaden agua, acrilonitrilo y la goma de galactomanan a un reactor, juntamente con un hidróxido de metal alcalino. La galactomanan está presente en una cantidad de 100 a 300 partes, y preferiblemente 150 a 250 partes, por cada 1000 partes de mezcla de reacción. El agua está presente en una cantidad mínima de 100 partes en peso por 200 - partes de goma. El acrilonitrilo está presente en una cantidad de 2 a 5 partes, y preferiblemente de 2,5 a 3,5 partes en peso, por parte de goma. Por lo tanto, en el procedimiento de esta invención se usa acrilonitrilo en una cantidad de 7,5 a 19 moles de acrilonitrilo por mol de goma de galactomanan, y preferiblemente aproximadamente 11,3 moles de acrilonitrilo por mol de goma, definiéndose un mol de galactomanán como 200 gramos de la misma. El hidróxido de metal alcalino, preferiblemente hidróxido de sodio, se añade con el agua en una cantidad catalítica, en forma de una disolución acuosa en una - contracción de 0,75% a 1,25%, para asegurar que la reac-



5 ción es efectuada bajo condiciones alcalinas. Los reac-
cionantes se agitan y se calientan hasta la temperatura
de reflujo, y el calentamiento se continúa hasta que la
mezcla se hace muy viscosa; generalmente un tiempo de -
calentamiento de 5 minutos. A la disolución calentada se
añade agua suficiente, preferiblemente 0,25 a 1,0 parte
por parte de galactomanan, para precipitar parcialmente
la mezcla de reacción, y la mezcla se calienta hasta que
la viscosidad es sustancialmente la misma que antes de la
10 adición de agua. El procedimiento se repite hasta que el
agua añadida no produce ningún cambio sustancial en la -
viscosidad de la mezcla al continuar calentándola. La mez-
cla de reacción se calienta después continuamente durante
un período de tiempo adicional, preferiblemente 15 minutos
15 o más, para asegurar que la reacción se completa. Después
la mezcla se neutraliza, preferiblemente con ácido acético
seguido de la adición de agua en una cantidad de 0,25 a 1,0
partes en peso con respecto al acrilonitrilo cargado en el
reactor. La mezcla se calienta y el acrilonitrilo en exceso
20 se separa por destilación aumentando gradualmente la tem-
peratura de la mezcla hasta el punto de ebullición del agua.
El destilado que se obtiene se compone de dos capas, una -
capa rica en acrilonitrilo, es decir de hasta 97% de acri-
lonitrilo, y una capa de agua, que contiene hasta 7% de -
25 acrilonitrilo. Los destilados extraídos pueden usarse en
las fases iniciales de la reacción. Después de la destila-
ción, el reactor se llena con agua, se agita, y se deja se-
dimentar. Se forman dos capas durante la sedimentación, la
capa superior (que es turbia y parda) se decanta de los
sólidos, y el reactor se llena de nuevo con agua y se agi-
30 ta, y después se deja sedimentar. La capa superior de color

386742



más claro que la obtenido durante la primera sedimentación. El procedimiento de decantación y la adición de agua se continúan hasta que la capa superior es casi transparente e incolora. Después, los sólidos que quedan en la capa inferior se filtran, se secan y se trituran. El producto resultante es un éter de cianocetilo de una goma de galactomanán que tiene un grado de sustitución de 1,9 ó mayor. Otros métodos de recuperar el éter de cianocetilo de goma de galactomanán incluyen la centrifugación, filtración etc.

Como se ha indicado antes, se añade acrilonitrilo a los reactores. Sin embargo, pueden usarse también acrilonitrilos sustituidos, tales como metil-acrilonitrilo todos los cuales se consideran incluidos en la expresión "un acrilonitrilo" tal como se usa en la Memoria y en las reivindicaciones. Se ha comprobado que pueden usarse cantidades más altas de acrilonitrilo para dar un producto de más alto D.S., pero generalmente es antieconómico e innecesario, ya que el D.S. óptimo de 2-3 se obtiene como se expone en la presente Memoria.

En cuanto al agua añadida al reactor, ha de incluirse agua suficiente para permitir que la goma de galactomanán, preferiblemente guara, se hinche ligeramente. Han de usarse inicialmente al menos 100 partes de agua por 200 partes de la goma. Una vez iniciada la cianoetilación es necesaria suficiente agua para impedir que el producto se disuelva en el acrilonitrilo y produzca una disolución viscosa que sea demasiado difícil de tratar.

Los hidróxidos de metales alcalinos están presentes como se ha expuesto anteriormente. El hidróxido

26 ENE



5 preferido es el hidróxido de sodio. Sin embargo, pueden usarse otros hidróxidos de metales alcalinos. Si la proporción del hidróxido de metal alcalino se aumenta el 50% hasta 1,5 partes por 100 partes de goma, el hidróxido adicional hace que algo de acrilonitrilo se polimerice. La disminución del hidróxido en un 50% disminuye la velocidad de reacción.

10 La galactomanán usada es preferiblemente guara. La adición de un 5% más de guara da como resultado una mezcla demasiado viscosa para agitarse y no puede disminuirse su viscosidad con agua. Las gomas útiles comprendidas en el objeto de esta invención son las galactomanas que son polisacáridos compuestos primordialmente de unidades de galactosa y manosa. Las galactomanas se encuentran en los endospermos de semillas leguminosas, tales la
15 guara, algarrobilla, algarrobo dulce, rododendro y similares. No obstante, la harina de guara es obtenible fácilmente en el comercio y las más deseable desde un punto de vista económico y de tratamiento.

20 El tiempo y la temperatura de la reacción no son críticas, pero en general las temperaturas inferiores requieren tiempos más largos de reacción. En las condiciones expuestas en la presente Memoria, la reacción se completa generalmente en una hora. Si se usan temperaturas más altas
25 hay peligro de polimerizar el acrilonitrilo.

30 Los productos obtenidos por el procedimiento expuesto aquí, son adecuados para su empleo en explosivos - películas conformadoras, y una variedad de usos evidentes - para los expertos en la técnica.

Como se expone anteriormente, el procedimiento de esta invención aumenta grandemente el rendimiento del producto obtenido, y no requiere el uso de metanol ni otros disolventes orgánicos.

5 El producto de esta invención tiene otras varias ventajas. Por ejemplo, el nitrato de celulosa es explosivo y muy inflamable en estado seco, y se corre un gran riesgo al mezclar nitrato de celulosa con ciertos disolventes orgánicos. Las gomas de cianoetil-galactomanán son seguras de 10 manejar, tanto en estado seco como en húmedo. Ofrecen la ventaja adicional de tener mayor capacidad espesante para ciertos disolventes orgánicos. Otras ventajas se pondrán fácilmente de manifiesto para los expertos en la técnica.

15 Los ejemplos siguientes ilustran más las realizaciones de esta invención, pero no ha de considerarse que limitan el objeto de la misma.

EJEMPLO I-IV

20 Los siguientes reactivos se añadieron a un matraz de 3 litros que estaba provisto de un agitador de media luna de resina fluorocarbonada de tetrafluoroetileno ajustado de tal modo que casi rozada con el fondo del matraz:

25	Acrilonitrilo	600 gramos
	Harina de guara comercial(1 eq.)	200 "
	Hidróxido de sodio	2 "
	Agua	200 "

30 El hidróxido de sodio se disolvió en el agua antes

26 ENE 1953



de su adición al matraz. Los reactivos fueron agitados y calentados hasta la temperatura de reflujo de 71°C, y el calentamiento se continuó hasta que la mezcla de reacción se hizo muy viscosa, unos 5 minutos. Después se añadió agua, en cantidad de 100 mililitros, para precipitar parcialmente la mezcla de reacción, y ésta fué calentada durante otros 5 minutos, tiempo durante el cual la mezcla de reacción se espesó. Se efectuó como anteriormente una segunda adición de agua de 100 mililitros, seguida de calentamiento. El procedimiento se continuó hasta un total de seis veces, y hasta que se añadió un total de 600 mililitros de agua, todo con calentamiento continuado a 71°C. Después de la sexta edición de agua no se observó ningún espesamiento más. El tiempo total de reacción fué de aproximadamente 1 hora, la temperatura varió desde 67-71°C. La reacción se continuó durante un tiempo extra de 30 minutos antes de que el exceso de hidróxido de sodio se neutralizara con 1,5 gramos de ácido acético. A la mezcla neutralizada se añadió agua en una cantidad de 300 mililitros. El agua y el acrilonitrilo que no había reaccionado se separaron después por destilación hasta que la temperatura del recipiente aumento a 100°C. El destilado obtenido se componía de dos capas, una capa superior de aproximadamente 97% de acrilonitrilo y 3% de agua, y una capa de agua inferior que contenía hasta 7% acrilonitrilo. El acrilonitrilo lo obtenido de la destilación puede utilizarse en la carga siguiente. Después de la destilación, el matraz se llenó con agua, se agitó durante 3 minutos y se dejó sedimentar. Después de 15 minutos de sedimentación, la capa superior, que era turbia y parda se decantó de los sólidos.



5 El matraz se llenó de nuevo con agua y se agitó durante 3 minutos más, y después se dejó sedimentar durante 15 minutos. La capa superior era sólo ligeramente turbia - y ligeramente coloreada, y se separó por decantación. El matraz se llenó por tercera vez, se mezcló durante unos minutos, y después se dejó sedimentar durante 15 minutos antes de separar por decantación la capa superior, que era casi transparente e incolora. Los sólidos restantes se pusieron en suspensión con un poco de agua, se filtraron -
10 sobre un embudo de Buchner y después se secaron durante toda la noche en una estufa de aire a 50°C. El producto seco se molturó en un mezclador Waring hasta pasar un tamiz de malla de 595 micras de abertura. Los datos de los cuatro productos obtenidos por este procedimiento se resumen en la tabla siguiente:
15

TABLA I

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Producción</u>	<u>Contenido de Agua</u>	<u>D.S.</u>
I	265 g.	0,8%	1,98
II	268 g	0,6%	2,08
III	280 g.	0,8%	2,08
IV	273 g.	0,4%	2,25

25

El D.S. se determinó por un análisis del contenido de nitrógeno del producto seco. El contenido de nitrógeno se determinó por el procedimiento Kjeldhal convencional.
30

386742

20 ENE.



-EJEMPLO V-VI-

A un reactor de 266 litros se añadieron los -
siguientes reactivos:

5	Acrilonitrilo	47,2 kg.
	Harina de guara comercial	15,7
	Agua	15,7
	Hidróxido de sodio	0,16

10 El agua y el hidróxido de sodio se mezclaron para
dar una disolución acuosa de hidrógeno de sodio antes de
la adición de los otros dos reactivos. Los reactivos fue-
ron agitados y calentados bajo reflujo a 70-71°C durante
8 minutos, y al cabo de este tiempo la masa de reacción se
15 hizo muy viscosa. Se introdujo agua en el reactor por me-
dio de bombas, en cantidad de 7,9 kg., y la reacción se -
continuó durante 5 minutos. Después de 5-8 minutos más de
reflujo, la mezcla de reacción se espesó de nuevo y los -
reactivos se hicieron de nuevo menos viscosos añadiendo
20 7,9 kg. de agua. Esto se repitió hasta que se hubieron
añadido un total de cinco porciones de 7,9 kg. de agua.
La mezcla de reacción permaneció flúida durante los 45 -
minutos finales de reflujo. El tiempo total de reacción
de 70°C fué de 1 hora y 35 minutos. Una vez completada la
25 reacción, se añadieron 0,12 kg. de ácido acético y 23,6 kg.
de agua para neutralizar el hidróxido de sodio que queda-
ba. El acrilonitrilo sin reaccionar y el agua se separaron
por destilación aumentando gradualmente la temperatura del
producto hasta 98,5°C. El reactor se llenó con agua, se -
30 mezcló durante unos minutos y se dejó sedimentar. La capa

386742

26 ENE



de agua se separó por sifón de la capa de cianoetil-guara que había sedimentado en el fondo. El procedimiento se repitió tres veces hasta que finalmente la capa acuosa era una capa transparente incolora. El producto precipitado se puso en suspensión con agua suficiente para permitirle que fluyera a través de un filtro, en el que se separó la mayor parte del agua. El producto filtrado se colocó en una estufa de vacío y se secó a 50°C durante 16 horas. El producto seco fué molido después hasta pasar un tamiz de malla de 595 micras de abertura. La reacción se repitió bajo las mismas condiciones. Los datos de estos dos experimentos son los siguientes:

TABLA II

<u>Ejemplo Nº</u>	<u>Contenido de agua</u>	<u>D.S.</u>
V	1,2%	2,13
VI	2,4%	1,98

EJEMPLO VII

Se repitió el procedimiento de los ejemplos I-IV pero se usaron 200 gramos de harina de algarrobilla comercial en lugar de la guara. El éter de cianoetilo de la goma de algarrobilla tenía un D.S, de 1,98, un contenido de agua de 0,8% y se obtuvo una producción de 259 gramos.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 23 de Diciembre de 1969

25 ENE 19



bajo el número 887.745 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

-REIVINDICACIONES-

5

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:

10

1.-Un procedimiento para preparar un éter de cianoetilo de gomas de galactomanán, que tienen un grado de sustitución (D.S.) de más de 1,9, que comprende: (a) calentar una mezcla alcalina de goma de galactomanán, agua y acrilonitrilo, estando presente el agua en una proporción mínima de 100 partes de agua por 200 partes de goma, y estando presente el acrilonitrilo en una proporción de 2 a 5 partes por parte de goma, efectuándose dicho calentamiento a reflujo durante un período de tiempo suficiente para que la mezcla se haga muy viscosa; (b) disminuir la viscosidad de la mezcla añadiendo agua en una proporción de aproximadamente 0,25 a 1,0 partes de agua por parte de goma de galactomanan; (c) continuar el calentamiento a reflujo hasta que la mezcla se hace muy viscosa; y (d) repetir las operaciones (b) y (c) hasta que no hay ningún aumento sustancial en viscosidad.

15

20

25

2.-Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura de reflujo se mantiene en 67-71°C.

30

3.-Un procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla se hace alcalina por adición de un hidróxido de metal alcalino al agua inicial en la mezcla, con

26 ENE 1971



lo que la concentración del hidróxido en el agua es de -
aproximadamente 0,75% a 1,25%.

4.-Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que cualquier exceso de acrilonitrilo es extraído de la
mezcla de reacción.

5 5.-Un procedimiento según la reivindicación 4,
en el que el acrilonitrilo en exceso es extraído por des-
tilación.

10.. 6.-Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que el éter de cianoetilo de la goma de galactoma-
nán es recuperado en forma de un precipitado.

7.-Un procedimiento según la reivindicación 6,
en el que el precipitado es secado.

15 8.-Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que el acrilonitrilo está presente en una proporción
de 2,5 a 3,5 partes del mismo por parte de goma de galac-
tomanán.

9.-Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que la goma de galactomanán es guara.

20 10.-Un procedimiento según la reivindicación 1,
en el que la goma de galactomanán es goma de algarroBILLA.

11.-Un procedimiento para preparar un eter de
cianoetilo de gomas de galactomanán.

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

25 Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a má-
quina por una sola cara.

Madrid, 26 ENE 1971

P.A.

Albergo de Madrid
Por Fouché

386742

30
23.1.71

MJ"