

432.599

Int. Cl.². C09J//B41K

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: A.E. STALEY MANUFACTURING COMPANY

RESIDENCIA: DECATUR, Illinois, Estados Unidos

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION
DE UNA GOMA A BASE DE ALMIDON.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 4.21.873 del 5-12-73

1 Esta invención se refiere a nuevas gomas a base de
almidón, sustitutivas de la goma arábiga, que son especialmen-
te útiles como formadores de película sobre píldoras recubier-
tas y como goma de base en cosméticos. Tienen unas viscosida-
5 des relativamente bajas a altas concentraciones, gran estabi-
lidad y transparencia en solución y también producen películas
de transparencia excelente. Estas gomas son similares a la go-
ma arábiga en sus características de formación de película y
viscosidad. En algunas aplicaciones, estas gomas a base de
10 almidón se comportan mejor que la goma arábiga. Las películas
litográficas y las soluciones preparadas con estas gomas a ba-
se de almidón son mucho más estables que las películas y solu-
ciones similares que utilizan goma arábiga.

15 La goma arábiga ha sido ampliamente utilizada en li-
tografía debido a su viscosidad relativamente baja y a sus
buenas propiedades reológicas en soluciones concentradas. Se
obtiene a partir de las acacias en zonas subtropicales y tro-
picales y escasea. Puede esperarse que continúen aumentando
20 los precios, a medida que aumenta su coste de producción y
la demanda, de manera que la sustitución de este material por
un producto a base de almidón fácilmente asequible es muy in-
terésante.

25 Es difícil obtener una goma arábiga de buena calidad
constante debido a ciertas variaciones estacionales. La goma
se vende en diversas calidades que dependen de la pureza y
del color. Para muchas aplicaciones, la goma arábiga debe ser
purificada disolviéndola en agua y filtrando la solución para
separar las impurezas vastas.

30 Además, la goma arábiga presenta un problema de esta-
bilidad debido a un residuo enzimático hidrolítico natural

1 que tiende a reducir la viscosidad de la goma arábica duran-
te su almacenamiento. Para algunas aplicaciones, es necesaria
una purificación adicional por tratamiento por cambio de ion
para separar los minerales de la goma, contribuyendo así to-
5 davía más al coste del material utilizable. Esto no es un pro-
blema en el caso de las gomas a base de almidón de esta inven-
ción.

Las soluciones sensibilizantes convencionales para
las placas litográficas grabadas profundamente se preparan a
10 partir de combinaciones de goma arábica y dicromato y las pe-
lículas resultantes son insolubilizadas bajo la influencia de
la luz. En primer lugar se disuelve la goma arábica purifica-
da en agua y se añade dicromato amónico. Después la solución
se alcaliniza con hidróxido amónico. La solución sensibilizan-
15 te se aplica después sobre una placa metálica formando una pe-
lícula delgada que desprende amoníaco a medida que se seca,
con la consiguiente reducción del pH. Las soluciones de dicro-
mato se mantienen alcalinas para que resulten estables pero
la película que se forma sobre la placa debe tener un pH áci-
20 do para el revelado de una imagen fotosensible correcta. La
duración en almacenamiento de estas placas que utilizan goma
arábica como formador de película es tan corta que se ha con-
siderado impracticable en el pasado preparar placas antes de
su demanda inmediata. Esto produce considerables incomodida-
25 des y operaciones ineficientes para el litógrafo que debe
planear y programar la fabricación de placas inmediatamente
antes de la formación de imagen (que habitualmente va seguida
de una fecha límite de impresión).

30 Las gomas a base de almidón de esta invención propor-
cionan el primer sustituto completamente satisfactorio de la

1 goma arábiga en litografía. Se han realizado intentos ante-
riores de uso de los almidones como sustitutos de la goma
arábiga para aplicaciones litográficas. Por ejemplo, en la
5 patente estadounidense 2.589.313 se describen carboximetil-
almidones en pasta. Estos almidones no poseen las propieda-
des de formación de películas requeridas debido a la presen-
cia de mezclas de bajo peso molecular que no son fácilmente
separadas. Estos productos de almidón se preparan en condicio-
nes alcalinas y se venden como sales con altos niveles de im-
10 purezas salinas que corroen las placas litográficas después
de cortos periodos de contacto y que también tienden a reac-
cionar con los ingredientes de las soluciones litográficas
formuladas interfiriendo con su funcionamiento apropiado en
el proceso litográfico.

15 Durante los últimos 50 años se han presentado diver-
sas propuestas para derivatizar el almidón y obtener carac-
terísticas similares a las de las gomas naturales solubles
en agua. Véase: Whistler y colaboradores, Industrial Gums,
capítulo XXXI, Academic Press, N.Y. (1959), pág. 727 ff. No
20 obstante, ninguno de los productos allí descritos ha alcanza-
do una producción comercial apreciable. Las patentes estado-
unidenses 2.516.634, 2.733.238, 2.802.000 y 2.845.417 descri-
ben algunos de estos almidones derivatizados. Sin embargo,
ninguna de estas referencias sugiere el uso de una goma a
25 base de almidón en litografía para sustituir a la goma ará-
biga.

Se han realizado varios intentos para sintetizar
sucedáneos de la goma arábiga. La patente estadounidense
30 2.250.516 describe la arabogalactana como sucedáneo de la
goma arábiga en soluciones desensibilizantes litográficas.

1 La patente estadounidense 2.520.161 describe éteres carboxi-
alquílicos de gomas de hidratos de carbono, como galactomana-
no, glucomanano, goma de tragacanto, goma arábiga y goma de
karaya. Ninguna de estas gomas descritas en estas referencias
5 son fácilmente asequibles y todas ellas son más caras que las
gomas a base de almidón de esta invención.

La patente estadounidense 2.589.313 se dirige al
uso de éteres carboximetílicos de la celulosa, del almidón y
de gomas solubles en agua para el tratamiento de placas li-
10 tográficas pero no se describe el método de purificación. Los
carboxiéteres se preparan con una solución alcalina de sosa
cáustica o de hidróxido de trimetilamonio y los reactivos
citados son el ácido cloroacético, ácido cloromaleico, ácido
15 cloromalónico y ácido cloropropiónico. El exceso de álcali
se neutraliza después de la reacción con ácido fosfórico u
otro ácido mineral y el éter es precipitado en alcohol o en
acetona en forma de sal alcalina. No se describe la técnica
de purificación considerada interesante por los solicitantes
y parece que los residuos salinos restantes y otros subpro-
20 ductos de reacción pueden crear considerables problemas de
almacenamiento y corrosión cuando se desea conservar las pla-
cas litográficas recubiertas de película durante un periodo
prolongado de tiempo.

En la memoria de la patente inglesa 1.171.893 se des-
25 criben derivados hidroxipropílicos gomosos de amilopectina
obtenidos fundamentalmente por hidrólisis enzimática. Las
fracciones de almidón ricas en amilopectina se disuelven ca-
lentándolas en agua a 110°C como mínimo. Estas fracciones de
almidón son después enzimáticamente despolimerizadas y se-
30 cadas. La referencia inglesa indica que los almidones hidro-

1 lizados al ácido no son sustitutos gomosos satisfactorios de-
bido a que son "muy inestables... después de un corto periodo
aumentan su viscosidad y tienden a gelificar". (Véase la pa-
tente inglesa 1.171.893, pág. 1, líneas 55 a 57). El proceso
5 de despolimerización enzimática inglés de amilopectina en
pasta no permite la separación de los componentes e impurezas
de bajo peso molecular del almidón despolimerizado. Aunque es-
ta patente afirma que también es posible la hidrólisis ácida,
indica que se prefiere la hidrólisis enzimática y solamente
10 se dan ejemplos de este último tipo de hidrólisis.

La elevada temperatura de 110°C (230°F) recomendada
para el proceso de hidrólisis en esta patente inglesa es muy
superior a la temperatura de formación de pasta del almidón.
La referencia describe la formación de pasta de este almidón
15 antes del adelgazamiento y la viscosidad mínima descrita es
considerablemente superior (250 cps) a la viscosidad mínima
(10 cps) obtenida por los presentes solicitantes. Se cree
que la referencia inglesa limita intencionadamente la viscosi-
dad mínima obtenible incluyendo un enzima ramificante (1,4-
20 1,6-trans-glucosidasa) en el producto en pasta. Solamente se
sugieren aplicaciones en alimentos para el producto obtenido
y en estas aplicaciones las sales de bajo peso molecular y
otras impurezas no interfieren como en las aplicaciones li-
tográficas.

25 Esta invención se refiere a gomas a base de almidón
que son excelentes sustitutos de la goma arábiga y que son
especialmente útiles en aplicaciones litográficas. Estas nue-
vas gomas a base de almidón tienen altos grados de solubili-
dad, excelente transparencia de la solución, viscosidades re-
30 lativamente bajas a altas concentraciones y altos grados de

1 estabilidad en solución superiores a 6 meses. Poseen exce-
lentes características de formación de película y pueden
ser fácilmente preparadas utilizando operaciones de adel-
gazamiento ácido y sustitución selectiva como se describe
5 más adelante. Se ha encontrado que los sustituyentes carbo-
xilo y amino situados sobre la molécula de almidón propor-
cionan una mayor fotosensibilidad cuando estas gomas se uti-
lizan en soluciones sensibilizantes de placas litográficas.
También se ha encontrado que los sustituyentes aminoalquilo
10 con hidrógeno sobre el átomo de nitrógeno aumentan la foto-
sensibilidad en la solución sensibilizante.

Por consiguiente, esta invención proporciona una
goma granulada a base de almidón, soluble en agua fría, hi-
drolizada, que ha sido clarificada enzimáticamente y que con-
15 tiene por lo menos un sustituyente no iónico con un grado
de sustitución comprendido entre 0,1 y 0,3, poseyendo la go-
ma propiedades mejoradas de formación de película y mayor es-
tabilidad en solución acuosa durante prolongados periodos de
almacenamiento superiores a 1 mes, en una solución acuosa al
20 24-27 % de sólidos, teniendo la solución una viscosidad
Brookfield inicial de 10 a 500 centipoises cuando se mide
empleando un vástago del nº 1 a 20 rpm a 80°F (26,7°C) y con-
servando esencialmente la misma viscosidad Brookfield des-
pués de un almacenamiento superior a 1 mes, siendo el sustituy-
25 ente no iónico un grupo alquilo, hidroxialquilo, cianoalqui-
lo, amidoalquilo o acilo.

Para obtener las gomas a base de almidón de esta in-
vención, en primer lugar se suspende un almidón granulado y
se ajusta hidrolizándolo hasta una viscosidad de 10 a 500 cen-
30 tipoises Brookfield (solución de almidón al 25 % en peso a

1 80°F, 26,7°C, con un vástago del nº 1 a 20 rpm). Se tiene la
precaución de preservar la estructura granular del almidón,
que puede ser oxidado hasta la viscosidad deseada con hi-
poclorito sódico. El almidón granular parcialmente adelgaza-
5 do es después derivatizado con reactivos monofuncionales co-
mo óxido de propileno, acetato de vinilo o acrilamida, hasta
un grado de sustitución de 1,1 a 0,3. Durante la etapa de de-
rivatización, la viscosidad del almidón permanece práctica-
mente constante. Después se separa el material de bajo peso
10 molecular del material de almidón parcialmente adelgazado,
derivatizado y granular, por lavado con agua y el derivado
de almidón es cocido y tratado con un enzima amiláceo para
solubilizar cualquier fragmento granulado residual o frag-
mentos de amilosa recristalizados. La acción enzimática pue-
15 de ser interrumpida por calefacción o reducción del pH del
almidón cocido y después se filtra para separar todas las
materias insolubles residuales. El almidón líquido filtra-
do puede ser reducido a 14°Be (24 a 27 % de sólidos) y vendi-
do como líquido o también puede ser secado por atomización
20 y vendido como polvo seco.

Si se desea, el producto de goma a base de almidón
parcialmente adelgazado, derivatizado y granular, puede ser
tratado además antes de la cocción por blanqueo con agentes
oxidantes tales como una solución de hipoclorito, seguido de
25 lavado. La oxidación con peróxido de hidrógeno, seguida de
la separación del exceso de peróxido de hidrógeno mediante
una catalasa, constituye otro procedimiento alternativo de
blanqueo, más aceptable cuando se considera el uso en alimen-
tos. El blanqueo produce un aclarado general del color en el
30 producto de goma de almidón para dar un aspecto más acepta-

1 ble. Aunque es preferible blanquear el producto mientras se encuentra en forma granular, también se considera su blanqueo después de la cocción.

5 Estos derivados de almidón de la invención están prácticamente exentos de impurezas de bajo peso molecular y pueden transformarse en hidrosoles con una relación de sólidos casi idéntica a la de los hidrosoles de goma arábiga. La goma a base de almidón preparada de acuerdo con esta invención puede ser utilizada en las diversas fases de la técnica
10 litográfica como sustituto total de la goma arábiga y la viscosidad puede ser controlada estrechamente para satisfacer los requisitos de viscosidad de una aplicación litográfica particular. El máximo número de aplicaciones potenciales del producto se encuentra a 14°Be (24 a 27 % de sólidos) y, por
15 esta razón, el producto líquido cocido se ajusta a ese nivel de sólidos.

Normalmente se utiliza como almidón de base el almidón de maíz céreo granular y o bien es primero hidrolizado con ácido hasta la viscosidad deseada o adelgazado con ácido,
20 seguido de oxidación con hipoclorito para obtener la viscosidad deseada. El producto adelgazado se trata después con óxido de propileno. En contraste con las gomas a base de amilopectina anteriormente conocidas, las gomas a base de almidón de maíz céreo de esta invención forman soluciones estables, de gran transparencia, no glutinosas y de excelente
25 estabilidad. La viscosidad puede ser de solamente 10 cps a 20 rpm (Brookfield).

También pueden utilizarse otros almidones, como el almidón de maíz y de patata, en lugar del almidón de maíz
30 céreo, siempre que el contenido en amilosa del almidón parti-

1 cular no pase del 30 %. El almidón de maíz céreo contiene poco o nada de amilosa y habitualmente requiere un menor grado de sustitución que los almidones que contienen amilosa para garantizar una viscosidad estable. Estas gomas a base de almi
5 dón de maíz céreo también forman películas de transparencia superior. El grado de adelgazamiento del almidón antes de la etapa de sustitución depende de la viscosidad final deseada y viene determinado por el uso a que se destina el producto de goma a base de almidón.

10 El almidón adelgazado con ácido es después derivatizado por eterificación o esterificación para incorporar sustituyentes no iónicos, que pueden ser grupos éter de almi
dón o éster de almidón. Pueden utilizarse grupos éter alquílico como grupos metílico o etílico y grupos éter alquílico
15 sustituido como hidroxietilo, hidroxipropilo, cianetilo o amidoetilo. También pueden utilizarse grupos acilo como acetilo así como otros grupos acilo.

20 Los grupos hidroxietilo e hidroxipropilo son los sustituyentes hidrofílicos preferidos debido a que tienen un alto grado de solubilidad y estabilidad en solución cuando se utilizan en soluciones litográficas. La sustitución hidroxipropílica empleando óxido de propileno es especialmente pre
ferida debido a que el óxido de propileno es barato, de manipulación más segura y la reacción es controlada más fácilmente
25 en las condiciones de producción. Las soluciones acuosas de este producto presentan una estabilidad excelente cuando se almacenan durante periodos superiores a 6 meses.

30 Los sustituyentes amidoalquilo con hidrógeno activo sobre el átomo de nitrógeno son útiles para aumentar la fotosensibilidad de las películas sensibilizadas con dicromato

1 empleadas para imágenes litográficas. Los sustituyentes ami-
doalquilo adecuados pueden ser introducidos tratando el almi-
dón, en condiciones alcalinas, con acrilamida, N-metilacri-
2 mida o metacrilamida todas las cuales tienen pesos molecula-
5 res inferiores a 90.

Puede utilizarse cualquier sustituyente no iónico
que aumente la solubilidad del almidón, siempre que no le co-
munique características que sean incompatibles con los requi-
sitos litográficos. Por ejemplo, los almidones con sustituy-
10 yentes hidrófobos pueden separarse de las soluciones como las
soluciones fotosensibilizantes de bicromato y una sustitución
hidrofóbica excesiva puede dar lugar a películas secas de su-
perficie irregular y con la consiguiente escasa capacidad de
formación de imagen.

15 Las gomas a base de almidón de esta invención deben
presentar un grado mínimo de sustitución por el sustituyente
no iónico de 0,1 y el grado máximo de sustitución puede ser
hasta de 0,3. Al aumentar el grado de sustitución, especial-
mente con sustituyentes hidrofílicos como los grupos hidroxipropilo y amidoalquilo, aumenta al parecer la tendencia a hin-
20 charse del almidón y por ello interfiere con la separación de
las impurezas de bajo peso molecular cuando se lava con agua.
Esta purificación es especialmente importante cuando las go-
mas a base de almidón van a ser utilizadas en la fabricación
25 de películas litográficas, ya que los componentes de bajo pe-
so molecular afectan adversamente a la calidad de la pelícu-
la y a la estabilidad en almacenamiento.

30 Para obtener la sustitución deseada, se hace reac-
cionar un almidón suspendido con óxido de propileno, bajo
condiciones que preserven la estructura granulada del almidón.

1 Después el producto de reacción se separa y lava con agua pa-
ra eliminar los subproductos de bajo peso molecular, tales
como los productos de escisión del almidón (oligosacáridos)
5 producidos en la etapa de adelgazamiento con ácido y los elec-
trolitos resultantes del uso de los catalizadores alcalinos
empleados en la etapa de sustitución. Es importante separar
los subproductos de bajo peso molecular porque suelen perjudi-
car a las características de formación de película de los almi-
10 dones de esta invención, especialmente en las aplicaciones li-
tográficas. La presencia de cantidades apreciables de sales
también es objetable debido a su efecto corrosivo sobre las
placas litográficas y sobre el equipo. Estos subproductos son
eficazmente separados por el lavado con agua antes descrito.

15 La sustitución deseada también puede conseguirse en
la reacción de un almidón granular seco con óxido de propile-
no en condiciones esencialmente no acuosas. Por ejemplo, es
posible efectuar la hidroxipropilación del almidón adelgaza-
do por hidroxipropilación conocida de almidón suspendido en
20 cetonas alifáticas, como se describe en la patente estadouni-
dense 3.135.733 o por reacción en seco de un almidón impreg-
nado de catalizador con óxido de propileno, como describe la
patente estadounidense 2.516.632. El lavado del derivado de
almidón con agua constituye el medio más cómodo y fiable de
25 separar los subproductos de bajo peso molecular. La reacción
de sustitución con un grupo hidroxipropilo de las suspensiones
acuosas de almidón hidrolizado con ácido, seguida de lavado
con agua, actualmente parece ser el mejor de todos los métodos
de preparación de las gomas a base de almidón de esta inven-
30 ción.

Las nuevas gomas a base de almidón no iónicamente

1 derivatizado e hidrolizado aquí descritas constituyen excelentes
sustitutos de la goma arábiga en todos los campos principales de aplicaciones litográficas. Como se ha señalado anteriormente, los almidones con sustituyentes amidoalquilo con-
5 teniendo hidrógeno activo sobre el átomo de nitrógeno producen películas con mayor fotosensibilidad. La mayor fotosensibilidad que permite una formación acelerada de imágenes también puede ser obtenida introduciendo grupos ionizantes tales como grupos carboxilo y sustituyentes amino en la molécula de
10 almidón y la elección viene determinada por si se desea un producto aniónico o catiónico. Puede adicionarse al almidón hasta un 3 % en peso de carboxilo (aniónico), aunque solamente un 1 % o menos en peso de carboxilo produce una fotosensibilidad considerablemente mejorada en las películas a base de
15 almidón.

Pueden adicionarse cantidades limitadas de grupos carboxilo a la molécula de almidón mediante reactivos oxidantes, por ejemplo mediante oxidación controlada del almidón con hipoclorito, teniendo cuidado de evitar un adelgazamiento
20 excesivo. La adición de grupos carboxilo de esta forma debe ser efectuada teniendo en cuenta el efecto adelgazante del almidón que el agente oxidante puede tener sobre la viscosidad del producto final. Para un control más sencillo de la viscosidad, la carboxilación por tratamiento con hipoclorito puede efectuarse como parte de la operación de adelgazamiento inicial antes de llevar a cabo la operación de susti-
25 tución.

Los grupos amino fotosensibilizantes pueden ser introducidos por un método como el descrito en la patente estadounidense 2.813.093; dirigida a un método de introducción
30

1 de grupos éter dialquilaminoetilico. Los grupos éteraminoeti-
lice pueden ser introducidos por tratamiento del almidón se-
co o suspendiendo el almidón con etilenimina. La adición de
5 un sustituyente aminoetilo al almidón es cómoda y sencilla
y este sustituyente es especialmente eficaz para aumentar la
fotosensibilidad de las películas de almidón formadas a par-
tir de este producto. El tratamiento con etilenimina de los
ésteres de almidón puede producir la escisión de los grupos
éster y debe ser evitado. El tratamiento con hipoclorito só-
10 dico de los almidones aminoetilicos también debe ser evitado
porque destruye los grupos amino.

Como ya se ha indicado, la fotosensibilidad de los
almidones de esta invención también puede ser aumentada me-
diante una amidoalquilación para producir éteres de almidón
15 con hidrógeno sobre los átomos de nitrógeno amídico. Estos
grupos amido pueden ser atacados similarmente por el reactivo
hipoclorito y debe evitarse el blanqueo con hipoclorito de
los almidones amidoalquílicos.

20 Antes del almacenamiento y transporte, pueden secar-
se las gomas a base de almidón granular. En la mayoría de las
aplicaciones, lo más conveniente es cocer el producto de almi-
dón, clarificarlo enzimáticamente, filtrarlo y ajustar el
nivel de sólidos a 14^oBe (24 a 27 % de sólidos) para su trans-
25 porte y uso. El producto líquido precocido puede ser secado
por atomización para comodidad de transporte. En cualquier
caso, el producto precocido es de uso más cómodo. No es nece-
saria ninguna nueva cocción. La cocción se lleva a cabo con-
venientemente en un aparato de cocción a chorro como el des-
30 crito en la patente estadounidense n^o 3.067.067. La pasta
de almidón cocido se seca después por atomización o se seca

1 sobre rodillos calientes. También puede obtenerse un producto de almidón cocido secando el almidón suspendido sobre rodillos calientes sin necesidad de una etapa independiente de formación de pasta (secado en tambor).

5 La transparencia de las soluciones de almidón depende del pH durante la formación de pasta y también depende del tratamiento con el enzima α -amilasa. Con objeto de obtener soluciones de almidón de la máxima transparencia, la formación de pasta debe efectuarse a un pH de 5 a 7,5, preferiblemente a un pH de 6 a 7. El tratamiento con el enzima amilasa después de la cocción a chorro y antes de la etapa de filtración produce una solución verdadera de excelente transparencia. La transparencia no es mejorada formando la pasta a un pH inferior a 5 y los almidones están expuestos a inestabilidad oxidativa a un pH superior a 7,5.

15 Para aumentar la capacidad de filtración puede emplearse el tratamiento con hipoclorito del derivado de almidón y debe ser llevado a cabo por incrementos. El hipoclorito de blanqueo tiene tendencia a reaccionar primero con la fracción proteica habitualmente encontrada en el almidón nativo y se necesitan solo pequeñas cantidades adicionales de hipoclorito para conseguir la capacidad de filtración mejorada del almidón. Durante el tratamiento con hipoclorito, puede producirse un pequeño grado de oxidación del almidón y formarse pequeñas cantidades de grupos carboxilo como resultado de ello, en general no superiores a 0,1-0,2 % en peso de grupos carboxilo, calculado sobre el peso del almidón e insuficientes para crear cualquier problema con las propiedades de formación de película del producto a base de almidón.

20
25
30 En otro procedimiento posible, los almidones de esta

1 invención pueden ser blanqueados mediante pequeñas cantidades
de peróxido de hidrógeno, a un pH superior a 7, preferible-
mente a un pH de 7,5 a 8,5, en suspensión o en forma de pas-
ta. Generalmente es conveniente utilizar un 1 % de una solu-
5 ción de peróxido de hidrógeno al 35 % por cada 100 g de almi-
dón. El blanqueo se realiza a 100°F (38°C) durante 2 horas.
El blanqueo con peróxido de hidrógeno puede efectuarse sobre
el almidón acuoso a cualquier temperatura conveniente por en-
cima del punto de congelación del agua. El tiempo de trata-
10 miento varía de forma evidente con la temperatura y con las
cantidades de peróxido de hidrógeno empleadas.

Al final de la etapa de blanqueo, generalmente hay
presente peróxido de hidrógeno sin reaccionar que debe ser
destruido para evitar una posible degradación oxidativa del
15 producto de almidón durante su almacenamiento. Es conveniente
destruir el peróxido de hidrógeno en exceso mediante tratamien-
to de la mezcla de almidón blanqueado con una catalasa, como
la catalasa fúngica "Fermcolase". Cuando se añaden a la mez-
cla de almidón 10 unidades Baker de catalasa por gramo de
20 peróxido de hidrógeno al 35 % usado, el ensayo del color del
yodo para el peróxido de hidrógeno es habitualmente negativo
después de agitar la mezcla durante 30 a 60 minutos a la tem-
peratura ambiente. Se prefiere el blanqueo con peróxido de
25 hidrógeno debido a que cualquier residuo que pudiera quedar
es compatible con las aplicaciones alimentarias, farmacéuti-
cas y cosméticas de las nuevas gomas a base de almidón de
esta invención.

Las gomas a base de almidón aquí descritas produci-
rán soluciones acuosas completamente transparentes a concen-
30 traciones del 25 % de sólidos y más altas y presentarán un

1 alto grado de estabilidad de la viscosidad en solución. Se
han almacenado a la temperatura ambiente unas soluciones de
14^oBe (24 a 27 % de sólidos), preparadas de acuerdo con es-
ta invención, durante periodos de 1 a 6 meses e incluso du-
5 rante más de 12 meses sin que experimentaran variaciones de
viscosidad. Por consiguiente, pueden prepararse partidas de
estas soluciones de goma a base de almidón para uso litográ-
fico y mantenerse durante periodos considerables antes de
su use real, con una considerable comodidad de operación pa-
10 ra el litógrafo.

Estas gomas a base de almidón presentan todas las
características requeridas para sustituir a la goma arábi-
ga en aplicaciones litográficas y son superiores a la goma
arábiga en aplicaciones litográficas en algunos aspectos.
15 Las soluciones de goma arábiga y dicromato para aplicaciones
de grabado profundo deben alcalinizarse para que sean esta-
bles en almacenamiento ya que son inestables a los valores
bajos de pH. Sin embargo, la formación de imagen de las pe-
lículas de goma arábiga-dicromato solo puede llevarse a ca-
20 bo a pH ácido. Por consiguiente, debe expulsarse el amonia-
co de las películas de goma arábiga-dicromato antes de que
puedan ser irradiadas con éxito. Unas soluciones similares
empleando nuestras gomas a base de almidón y dicromato son
estables a un pH inferior a 7 y el almidón-dicromato puede
25 ser irradiado con éxito sin ningún ajuste adicional del pH.
A causa de esto, pueden formularse con mucha antelación so-
luciones ácidas satisfactorias y muy estables de almidón-
dicromato sódico, mientras que las soluciones a base de goma
arábiga destinadas a la misma aplicación pierden su estabili-
30 dad y su utilidad al cabo de un día solamente.

1 Cuando las placas litográficas recubiertas con peli-
culas de goma arábica-dicromato se almacenan durante cualquier
periodo de tiempo, las películas se endurecen, incluso cuan-
do se almacenan en la oscuridad ("envejecimiento en la oscu-
5 ridad"). El problema es especialmente pronunciado cuando el
almacenamiento se realiza a altas temperaturas y humedades.
Estas películas endurecidas no responden bien al proceso de
revelado empleado en litografía. El "envejecimiento en la
10 oscuridad" puede ocurrir dentro de una hora después del recu-
brimiento de una placa litográfica y este problema limita se-
veramente las condiciones bajo las cuales estas placas pueden
ser almacenadas y los periodos de almacenamiento permisibles.

 Según las condiciones de humedad, las placas a base
de goma arábica que han sido almacenadas durante solamente
15 medio día "envejecen en la oscuridad" tan extensamente que
se requiere una irradiación excesiva para producir una ima-
gen en las películas y conseguir un contraste suficiente. Las
placas recubiertas de goma arábica normalmente no se utilizan
en las aplicaciones de grabado profundo después de 2 días de-
20 bido a que han perdido su sensibilidad. Solamente una canti-
dad muy limitada de placas recubiertas de goma arábica puede
ser preparada útilmente y almacenada antes de su uso. Por el
contrario, las placas recubiertas con goma a base de almidón
y dicromato de esta invención retienen la sensibilidad de ima-
25 gen y son completamente satisfactorias para uso incluso des-
pués de un almacenamiento de hasta 30 días. Por consiguiente,
puede prepararse un gran número de placas litográficas recu-
biertas antes de ser necesitadas, con una gran mejora en la
eficacia de preparación de las placas.

30 Pueden adicionarse grupos carboxilo o aminocalquilo

1 para aumentar la fotosensibilidad y estas gomas a base de
almidón son menos resistentes al envejecimiento en la oscu-
ridad pero incluso las películas preparadas a partir de estas
5 películas a base de almidón modificado son más estables que las
películas a base de goma arábiga. La mejora en la fotosensi-
bilidad que resulta posible por adición de estos grupos de-
be ser equilibrada contra los posibles tiempos de almacena-
miento reducidos.

10 Las placas litográficas "listas para impresión" son
habitualmente protegidas durante su almacenamiento con un re-
cubrimiento externo de goma arábiga. Si se utiliza este re-
cubrimiento, debe ser retirado antes de poder utilizar las
placas en la impresión. Para separar este recubrimiento pro-
15 tector, las placas se pasan "como si se fueran a imprimir"
y habitualmente se requieren unas diez a doce rotaciones
de la placa para eliminar el recubrimiento protector. Por el
contrario, los recubrimientos que utilizan las gomas a base
de almidón de esta invención son mucho más fácilmente elimi-
nados después de solo algunas rotaciones "como si se fuera a
20 imprimir".

25 Cuando se utilizan soluciones de goma arábiga en el
desensibilizante (soluciones fuente), el bombeo requerido
suele producir espuma, que es indeseable. Las gomas a base
de almidón de esta invención no presentan acción espumante
y, por lo tanto, son mucho más adecuadas para uso en las so-
luciones desensibilizantes (fuente).

30 En resumen, estas gomas a base de almidón poseen pro-
piedades iguales y superiores a las de la goma arábiga nati-
va, especialmente para todos los usos en litografía. Estas
gomas a base de almidón se preparan fácil y económicamente a

1 partir de existencias relativamente inagotables de almidones
abundantes, mientras que las reservas mundiales de goma ará-
biga están disminuyendo rápidamente. Debido a sus excelentes
5 características de formación de películas, estas gomas a base
de almidón también son útiles en alimentación y otras aplica-
ciones, por ejemplo para el recubrimiento de dulces y en cos-
mética.

Los siguientes ejemplos se dirigen a las realizacio-
nes actualmente preferidas de la invención.

10 EJEMPLO 1

La hidrólisis del almidón se realiza de la forma si-
guiente. Se prepara una suspensión de 21° Baumé de 100 partes
de almidón de maíz céreo en agua a 60°F (15,5°C). Después la
temperatura de la suspensión se eleva a 126°F (52°C) y se
15 añaden a la suspensión 6 partes de ácido sulfúrico al 77,7 %
diluido en 30 Baumé (densidad 1,26). La suspensión acidulada
se mantiene a 126°F (52°C) hasta una fluidez alcalina de 66
(20 g de almidón, hidróxido sódico 2N) lo que requiere 18 ho-
ras. La suspensión se ajusta a pH 4,5-5,0 por adición de una
20 solución al 6 % (8,8° Baumé) de 35 partes de hidróxido sódico.
El procedimiento de ensayo de la fluidez alcalina se descri-
be más adelante, inmediatamente después del Ejemplo 14.

La hidroxipropilación, por reacción de óxido de pro-
pileno con el almidón adelgazado al ácido, se realiza con
25 agitación continua de acuerdo con el siguiente procedimiento.
En primer lugar se añaden 3,25 partes de sulfato sódico anhi-
dro a la suspensión casi neutralizada y se agita hasta diso-
lución. Se añade gradualmente una parte de solución de hidró-
xido sódico al 6 % durante un periodo de 45 minutos. El espa-
30 cio gaseoso de la cámara de reacción se llena entonces con

1 nitrógeno gaseoso y se añaden a la suspensión 10 partes de
 óxido de propileno. Se deja que la reacción transcurre duran-
 te 8 horas a 108-112°F (82-44°C). Entonces se añade una se-
5 gunda cantidad de óxido de propileno (5 partes) y se deja
 reaccionar a la misma temperatura durante 15 horas más.

 El almidón hidroxipropilado así formado tiene un con-
 tenido en grupos hidroxipropilo del 4,0 % sobre el peso de la
 sustancia seca.

 El producto granular de almidón hidroxipropilado se
10 ajusta a una suspensión de 18° Baumé. El producto de almi-
 dón se solubiliza después por cocción a chorro de acuerdo
 con el método descrito en la patente estadounidense número
 3.067.067. El equipo de cocción a chorro utilizado es el des-
 crito en la patente citada. El almidón cocido a chorro se
15 ajusta a un pH de 7 con ácido sulfúrico al 10 %, a una tempe-
 ratura de 195 a 205°F (90,5-96°C). Se añade un enzima amilá-
 ceo (del tipo de α -amilasa en este ejemplo) al almidón coci-
 do, en la proporción de 5 partes de α -amilasa por 100 partes
 de almidón, calculado sobre la sustancia seca. La temperatu-
20 ra se mantiene a 195-205°F (90,5-96°C) durante 15 minutos.

 Después de la etapa de purificación enzimática durante 15 mi-
 nutos, el pH del almidón cocido se ajusta a 4 con ácido sul-
 fúrico al 10 % para eliminar la actividad enzimática. El en-
 zima amiláceo solubiliza eficazmente todos los fragmentos al-
25 midonosos que permanecen después de la cocción a chorro del
 producto de almidón. También se considera posible que parte
 de la amilosa recristalice como resultado de la operación
 de cocción a chorro y esta amilosa recristalizada también es
 solubilizada por el tratamiento enzimático. Pueden utilizarse
30 diversos enzimas amiláceos diferentes. En este ejemplo se uti-

1 lizó una α -amilasa, Ban 120, que puede adquirirse en la Novo
Corporation, Mamaroneck, N.Y., pero también se considera el
uso de cualquiera de los siguientes enzimas: α -amilasa fúngi-
ca (Asperzyme - adquirible en la Enzyme Dev. Corp., NYC y
5 Japón); β -amilasa (polvo de malta de cervecero diastática -
"Formalt" adquirible de la Star Malt Company, Milwaukee,
Wisconsin); β -amilasa líquida espesa, altamente diastática
de concentrado de malta, adquirible de la Malt Diastase Co.,
Brooklyn N.Y.; la amilasa Rhozyme H-39 (Rohm and Haas); la
10 amilasa Miles Ht 1000, derivada de Bacillus subtilis y adqui-
rible en los Miles Laboratories, Inc., Elkhart, Indiana. Fun-
damentalmente, el enzima amiláceo puede derivar de las si-
guientes fuentes: animal - secreciones salivares y pancreáti-
cas; vegetal - malta de cebada, salvado de trigo y soja; fuen-
15 tes bacterianas - Bacillus subtilis, Bacillus lichenformis;
y fuentes fúngicas que incluyen el Aspergillus niger y el
Aspergillus oryzae.

Una vez terminada la actividad enzimática, el produc-
to de almidón cocido se filtra en caliente. La proporción de
20 sólidos puede ser ajustada a 14° Baumé (24 a 27 % de sólidos)
y el producto queda preparado para su venta y uso en aplica-
ciones litográficas típicas tales como en soluciones fuente
y engomado y soluciones sensibilizantes. Un producto líquido
de 14° Baumé es la proporción típica de sólidos para la mayor
25 parte de las aplicaciones litográficas y se selecciona para
comodidad del cliente. El formaldehído o el benzoato sódico
(0,1 a 1 %) son preservativos opcionales.

Las gomas a base de almidón purificadas enzimática-
mente, preparadas de acuerdo con el método de esta invención,
30 también pueden ser secadas por atomización y vendidas como

1 polvo secado por atomización. El agua para completar la solu-
ción deseada puede agregarse en el momento de uso. Este pro-
ducto seco tiene las ventajas del producto precocido además
de producir un ahorro en los costos de transporte y manipu-
5 lación. Tanto los productos pre-gelatinizados como los seca-
dos por atomización pueden ser utilizados para las solucio-
nes fuente y de engomado exentas de coágulos, de gran trans-
parencia, que permanecen estables durante largos periodos de
tiempo, superiores a 12 meses (a la temperatura ambiente nor-
mal de 70°F (23°C), pH 7,5).

EJEMPLO 2

15 Se repite el Ejemplo 1, a excepción de que la hidró-
lisis ácida se lleva hasta un punto final de una fluidez al-
calina de 68 (20 g de almidón, hidróxido sódico 2N). El almi-
dón se calienta previamente, se lava, se vuelve a suspender
y se calienta a pH superior a 9,1 con Cl₂ al 3 % (agregado en
forma de hipoclorito sódico) hasta que se ha consumido todo
el cloro activo (alrededor de 3 horas). La reacción con óxi-
do de propileno se realiza como se ha descrito en el Ejem-
20 plo 1. El producto líquido se clarifica enzimáticamente des-
pués de la cocción como ya se ha descrito. El producto cocido
también puede ser secado por atomización y vendido en seco pa-
ra ser solubilizado en el momento de uso. Es conveniente, en
el caso del producto líquido pregelatinizado, agregar una pe-
25 queña cantidad de preservativo químico como benzoato sódico
para impedir el ataque microbiano. El producto anterior es
útil para la preparación de soluciones fuente y de engomado.

EJEMPLO 3

30 Se sigue el método del Ejemplo 1, a excepción de que
se utiliza un blanqueante a base de hipoclorito (al 5,5 %

1 agregado poco a poco) para reducir la viscosidad hasta una
fluidez alcalina de 66 (20 g de almidón, hidróxido sódico
2N), lo que requiere 8 horas. La suspensión se ajusta a pH
4,5-5 mediante adición de una solución al 6 % (8,8° Baumé) de
5 35 partes de hidróxido sódico. La hidroxipropilación sigue
el procedimiento del Ejemplo 1. Las soluciones de este produc-
to se emplean con éxito en diversas aplicaciones litográficas
incluidas las soluciones sensibilizantes, las soluciones fuen-
te y las soluciones de engomado.

10 EJEMPLO 4.

Un almidón de maíz céreo hidrolizado al ácido se sus-
pende a 100°F (38°C) hasta 20° Baumé y el pH se eleva hasta
10,8-11,1 con NaOH al 6 %. Después se añaden 4,1 litros de
hipoclorito blanqueante (3 % de Cl₂ calculado sobre el peso
15 del almidón, sustancia seca) y se deja reaccionar hasta que
se ha consumido todo el cloro (indicado por un ensayo nega-
tivo con KI). Cuando este almidón se cuece tiene una viscosi-
dad de 110 cps a 80°F (26,7°C) y a una proporción de sólidos
secos del 25,5 %. Se añade sulfato sódico anhidro (7 % calcu-
20 lado sobre el peso del almidón, sustancia seca) y el pH se
ajusta a 11,1-11,4 con NaOH al 6 %. Se añade óxido de propi-
leno (15 % calculado sobre el peso del almidón, sustancia
seca) y se deja reaccionar con el almidón durante 18 horas a
25 110°F (43°C), con agitación. Después se ajusta el pH a 5-7
con ácido sulfúrico de 30° Baumé y el producto de almidón se
filtra y se lava para separar la materia soluble. El producto
está todavía en forma granular en este momento, de manera que
es posible separar las impurezas de peso molecular más bajo
y las sales que pueden interferir con el comportamiento del
30 producto en las aplicaciones litográficas.

1 El producto de almidón lavado se suspende después
y se cuece a más de 200°F (94°C) durante 10 minutos al 30 %
de sólidos, manteniendo el pH en 6,0-7,5 con ácido sulfúrico
de 30° Baumé. Manteniendo la temperatura a 195-205°F (90,5-
5 96°C), se añade con agitación un 0,05 % del enzima α -amilasa
(Ban 120 de la Novo Corp., Mamaroneck, N.Y.) y se deja reac-
cionar durante 15 minutos. Después el pH se ajusta a 3,5-4
y la temperatura se eleva a 210°F (99°C) durante 5 minutos
para inactivar el enzima. Después la pasta de almidón se fil-
10 tra en caliente empleando Solkafloc como auxiliar de filtra-
ción (>140°F, > 60°C). Después el pH se ajusta a 7 con NaOH
al 6 % y el nivel de sólidos se ajusta a 14° Baumé aproxima-
damente (24 a 27 % de sólidos). La solución tiene una gran
transparencia y permanece exenta de coágulos y estable duran-
15 te un periodo superior a 12 meses cuando se almacena a la tem-
peratura ambiente (70°F, 21°C).

EJEMPLO 5

20 El blanqueo del derivado de almidón preparado de
acuerdo con el Ejemplo 1 se realiza como sigue. La suspensión
resultante de la hidroxipropilación se trata con una solución
de hipoclorito, utilizando una solución de blanqueo que con-
tiene 0,1 g de cloro por ml, obtenido haciendo pasar 3,0 par-
tes de cloro por una solución acuosa de 4,0 partes de hidró-
25 xido sódico y la mezcla se deja reaccionar durante una hora
a 108-122°F (42-50°C) seguido de 0,25 partes de metabisulfi-
to sódico que se deja reaccionar durante 15 minutos a la mis-
ma temperatura. La suspensión se filtra a pH 3, el almidón se
vuelve a suspender a pH 6, que se establece mediante hidróxi-
30 do amónico, se filtra, se lava y se seca. Cuando este produc-
to se formula con dicromato en una solución sensibilizante,

1 empleando las proporciones indicadas en el Ejemplo 10 dado
más adelante, las películas sensibilizadas preparadas a par-
tir de la solución sobre una placa de grabado profundo perma-
necen útiles para la formación de imagen durante más de un
5 mes mientras que unas películas similares a base de goma ará-
biga resultan inadecuadas para la formación de imagen en un
periodo inferior a una semana.

EJEMPLO 6

10 Un almidón preparado como en el Ejemplo 1 se blanquea
y se cuece a chorro como sigue: A una suspensión de 18° Baumé
del derivado de almidón adelgazado con ácido e hidroxipropila-
do, granular, se añade una parte de peróxido de hidrógeno por
100 partes de almidón (peróxido de hidrógeno al 35 %). La mez-
cla se agita a 110°F (43°C) durante 2 horas y después, para
15 interrumpir la reacción de oxidación, se añade catalasa (10
unidades Baker de catalasa de la marca Fermolase por gramo de
peróxido de hidrógeno usado) a la suspensión enfriada agitada
y se continúa agitando durante 30 minutos. Transcurrido este
periodo, el ensayo de color del yodo a causa del exceso de
20 peróxido de hidrógeno es negativo. Se filtra la suspensión,
el almidón se lava con agua corriente, se vuelve a suspender
y la suspensión se ajusta a pH 7 con ácido sulfúrico diluido.
La suspensión neutra se solubiliza por cocción a chorro.

25 Cuando el almidón solubilizado se emplea como se ha
descrito en el Ejemplo 15 dado más adelante para recubrir pro-
tectoramente una placa dotada de imagen lista para impresión,
no "ciega" la imagen y la placa protegida imprime copias ver-
daderas después de unas pocas rotaciones mientras que unas
placas protectoras similares de goma arábiga requieren la im-
30 presión de varias veces el mismo número de copias antes de

1 obtener copias verdaderas.

EJEMPLO 7

5 Se repite el Ejemplo 1 empleando almidón de patata en lugar de almidón de maíz. El producto obtenido a partir del almidón de patata es esencialmente equivalente al obtenido a partir del almidón de maíz y se comporta igualmente bien como recubrimiento protector. Este derivado a base de almidón de patata es también satisfactorio cuando se utiliza en una solución fotosensibilizante siguiendo el procedimiento del Ejemplo 13 dado más adelante.

EJEMPLO 8

10 El almidón de maíz cérico hidrolizado es amidoalquilado con acrilamida mediante el siguiente procedimiento. Se prepara almidón de maíz cérico como se ha descrito en el Ejemplo 1. La mezcla de hidrólisis se neutraliza con una solución de hidróxido sódico y se filtra. El almidón se lava con agua y se seca hasta un contenido en humedad del 9,5 %. Se suspenden 1500 partes (en peso seco) del almidón seco en 2400 partes de agua conteniendo 150 partes de sulfato sódico anhidro y 15,5 partes de hidróxido sódico. Se agregan 150 partes de acrilamida a la suspensión, con agitación y la suspensión se agita a 115°F (46°C) durante 16 horas. Al final de este periodo de reacción, la mezcla se ajusta a pH 6,0 con ácido sulfúrico de 30° Baumé y se filtra y lava para separar todas las impurezas de bajo peso molecular. Después de secar al aire, el almidón tiene una humedad del 9,5 % y un contenido de nitrógeno del 1,12 % (calculado en seco), es decir, 0,19 G.S.

20
25
30 El almidón amidoalquilado se formula como recubrimiento fotosensible utilizando las proporciones y los compo-

1 nentes indicados en el Ejemplo 13. La película resultante solo
requiere para obtener una imagen aceptable la mitad del tiem-
po de exposición necesario en el caso del almidón del Ejem-
plo 1.

5 EJEMPLO 9

La acetilación de almidón hidrolizado mediante aceta-
to de vinilo se realiza como sigue. El almidón de maíz céreo
se prepara como se ha descrito en el Ejemplo 1 y la suspen-
sión final se filtra, se lava y se seca. El almidón seco con-
10 tiene 9,5 % de humedad.

Se prepara una suspensión de almidón que contiene
2500 partes de agua y 1000 partes (en seco) de almidón de maíz
céreo hidrolizado. Se añaden 50 partes de carbonato sódico y
se disuelven en la suspensión agitada. Se añaden 150 partes
15 de acetato de vinilo a la suspensión que después se agita du-
rante 5 minutos, se ajusta a pH 4,0 con ácido sulfúrico di-
luído y se filtra. La torta del filtro se lava con agua, se
vuelve a suspender en agua y se filtra. Después de secar al
aire, el almidón contiene 9,5 % de humedad y 7,3 % de acetilo
20 (G.S. 0,26). Este derivado de almidón acetilado resulta ser
especialmente útil como recubrimiento protector para placas
litográficas listas para impresión y también es de la máxima
eficacia cuando se utiliza en una solución desensibilizante
siguiendo el procedimiento y las proporciones indicadas en
25 el Ejemplo 14 dado más adelante.

EJEMPLO 10

Se obtiene un almidón tratado con óxido de propileno
y carboxietilado por tratamiento de 100 partes de un producto
de almidón del Ejemplo 1 suspendidas en 2200 partes de agua
30 conteniendo 20 partes de hidróxido sódico disuelto y 400 par-

1 tes de sulfato sódico disuelto con 80 partes de acrilato de
etilo. La suspensión se mantiene a 115°F (46°C) con agitación;
se añade acrilato de etilo y la suspensión se mantiene a pH
11,0-11,4 mediante la adición gradual de una solución acuosa
5 que contiene 5 % de hidróxido sódico y 10 % de sulfato sódico.
La reacción del acrilato de etilo con la suspensión de almi-
dón se deja proseguir durante 2 horas, después de las cuales
la mezcla de reacción se ajusta a pH 4,5 con ácido sulfúri-
co diluido, se filtra, se lava la torta del filtro con agua
10 corriente, se vuelve a suspender, se ajusta a pH 4,5 con una
solución diluida de ácido sulfúrico y el almidón resuspendido
se filtra después, se lava y se seca. El producto de almidón
contiene 0,58 % de carboxilo. Las películas fotosensibles que
contienen dicromato a base de este almidón requieren una ex-
15 posición a la luz para formar la imagen aproximadamente la
mitad de la requerida por películas similares a base del almi-
dón del Ejemplo 1.

EJEMPLO 11

20 El almidón del Ejemplo 1 tratado con óxido de pro-
pileno e hidrolizado se trata con etilenimina como sigue. El
producto de almidón seco del Ejemplo 1 (100 partes) se introdu-
ce en un frasco a presión y se añaden 1,85 partes de etilen-
imina disueltas en 20 partes de agua. Después se introducen
25 en el frasco a presión unas perlas de vidrio como auxiliar
de agitación, se cierran los frascos y se voltean en un baño
a una temperatura constante de 180°F (82°C) durante 2 horas.
Al final del periodo de reacción, se saca el contenido de
los frascos y se tamiza para separar las perlas de vidrio y
pequeñas cantidades de almidón aglomerado del producto de
30 almidón aminosustituido resultante que después se lava y se

1 seca.

5 Por análisis se observa que el derivado de almidón contiene 0,3 % de nitrógeno en peso y es útil como recubrimiento protector y cuando este derivado se utiliza en las proporciones indicadas en el Ejemplo 13 dado más adelante, puede ser dotado de imagen utilizando un tiempo de exposición a la luz mucho más corto en comparación con el derivado de almidón del Ejemplo 1 cuando se somete al mismo procedimiento.

10

EJEMPLO 12

15

Se repite el Ejemplo 5, incluyendo el tratamiento con metabisulfito. El producto de almidón resultante se tamiza después, se lava y se vuelve a suspender. La suspensión se ajusta a pH 6,0 con ácido sulfúrico diluido, se cuece en un hervidor a chorro a 300°F (149°C), la pasta resultante se enfría a 60°F (15,5°C), se filtra y se seca por atomización. El producto de almidón seco es fácilmente soluble en agua fría y adecuado para aplicaciones litográficas, tales como en engomado, películas fotosensibles y para soluciones fuente.

20

EJEMPLO 13

25

Se prepara una solución sensibilizante que contiene 20 partes de un derivado de almidón obtenido de acuerdo con el Ejemplo 12, 4 partes de dicromato amónico, 3 partes de hidróxido amónico (a una concentración del 28 %), 0,1 partes de Kiton que es un colorante azul y 80 partes de agua. Se recubre una placa con esta solución sensibilizante sobre una centrifugadora. Después de mantenerla en la oscuridad durante 30 días, la placa se expone a través de una diapositiva. Esta placa requiere un tiempo de revelado de 6 minutos. Con fines comparativos, una placa recubierta con una solución sen

30

1 sensibilizante idéntica que contiene goma arábiga en lugar del
almidón, se almacena en la oscuridad bajo condiciones idénti-
cas durante 7 días y después se expone a través de una diapo-
sitiva. Esta placa se ha "envejecido en la oscuridad" hasta
5 tal punto que no puede ser revelada.

EJEMPLO 14

Una solución sensibilizante conteniendo 20 partes
de un derivado de almidón preparado de acuerdo con el Ejemplo
2, 4 partes de dicromato sódico y 80 partes de agua se ajust-
10 ta a un pH de 5,0 mediante ácido láctico. Se recubre una pla-
ca litográfica con la solución sensibilizante y se expone a
través de una diapositiva. La placa expuesta requiere un tiem-
po de revelado de 5 minutos, igual que el de una placa análo-
ga obtenida recubriendo con una solución sensibilizante que
15 contiene 20 partes de derivado de almidón, 4,0 partes de di-
cromato amónico y 3 partes de hidróxido amónico (a una con-
centración del 28 %). La calidad de las placas acabadas no
puede distinguirse de la de una placa preparada con las solu-
ciones sensibilizantes antes descritas a base de dicromato
20 amónico.

EJEMPLO 15

Una placa de grabado profundo lista para impresión
es engomada con una solución de engomado que contiene la go-
ma a base de almidón de esta invención sobre una de sus mita-
25 dos y con goma arábiga en la otra mitad. Las soluciones de
engomado se preparan típicamente hasta un 25 % de sólidos.
Después de haber sido almacenada durante 30 días, la placa --
se monta sobre una prensa de impresión litográfica y la goma
se separa en la forma convencional por contacto con un rodi-
30 llo de agua. Después de cinco impresiones, el lado previamen-

1 te engomado con el derivado de almidón da impresos verdaderos y el lado previamente engomado con goma arábiga todavía presenta porciones de la imagen cegadas después de 25 impresiones.

EJEMPLO 16

5 Se preparan dos soluciones sensibilizantes similares a base de dicromato amónico, una conteniendo goma arábiga y la otra un derivado de almidón preparado de acuerdo con el Ejemplo 5 y después se mezclan en una solución sensibilizante en las proporciones indicadas en el Ejemplo 13 anterior. Cada solución se aplica sobre una placa y las placas se mantienen en la oscuridad a 100°F (38°C) y a una humedad relativa del 90 % durante una hora. Las placas se exponen después a través de unas diapositivas en la forma habitual. Durante este periodo de almacenamiento, el tiempo de revelado de la placa dotada de imagen recubierta de goma arábiga aumenta desde 4 a 12 minutos; la placa recubierta de goma a base de almidón dotada de imagen presenta un tiempo de revelado inalterado de 4 minutos.

EJEMPLO 17

20 Se emplea una solución fuente a base de un derivado de almidón de esta invención en la impresión y se hace circular mediante una bomba de la forma convencional. Estas soluciones normalmente contienen agua y mezclas de agua/alcohol en proporciones variables.

25 Se observó que la solución formaba muy poca espuma, en un grado insignificante. Unas soluciones de goma arábiga preparadas de forma similar, bajo las mismas condiciones, pueden formar espuma extensamente y de manera prácticamente molesta.

PROCEDIMIENTO DE ENSAYO DE LA FLUIDEZ ALCALINA

1
5
10
15
20
25
30

1. Método de la suspensión no neutralizada. Una muestra de 20 g d.s.b. (corregida) de la suspensión de almidón se pipetea en un vaso para la medida de la fluidez. Después se añaden 75 ml de hidróxido sódico al 8,0 % (2N). La mezcla se agita durante 3 minutos para formar una pasta de almidón. La pasta agitada se transfiere después a un embudo de medida de la fluidez alcalina y se registra la temperatura de la pasta. Entonces se determina la fluidez alcalina siguiendo el procedimiento indicado a continuación.

El procedimiento de ensayo de la fluidez alcalina está indicado en general en la patente estadounidense número 3.238.193, en las columnas 7 y 8, líneas 40 a 61 y 1 a 9, respectivamente. El embudo de fluidez empleado para este ensayo tiene un "tiempo de agua" específico comprendido entre 30 y 40 segundos. El "tiempo de agua" del embudo se comprueba al iniciar cada ensayo haciendo pasar 100 ml de agua pura a través del embudo y registrando el tiempo transcurrido total. Este tiempo transcurrido total se utiliza para cada muestra de suspensión de almidón tratada con álcali que ha de ser ensayada. La fluidez alcalina es la cantidad total de la muestra de almidón en mililitros que atraviesa el embudo en el "tiempo de agua" observado, determinado como se ha dicho antes.

El embudo de fluidez alcalina empleado para los ensayos de fluidez alcalina aquí descritos está constituido por dos partes principales, un cuerpo de embudo y un tubo de embudo roscado al primero. Para controlar manualmente el flujo a través del orificio del embudo puede utilizarse una válvula cónica del tipo de pistón sencillo sobre un vástago de

1 vidrio. Las piezas del embudo han sido maquinadas con precisión a partir de acero inoxidable y pulimentadas hasta superficies muy lisas sobre todas las partes que están en contacto con las muestras de ensayo.

5 El cuerpo del embudo define una vasija generalmente de forma cónica con un ángulo (o inclinación) de 60° entre las paredes del embudo opuestas convergentes. La altura del cuerpo del embudo es suficiente para contener por lo menos una muestra de 100 ml y en la porción más estrecha del embudo se dispone un orificio de 0,277" (7,036 mm) y un paso de flúidos para su unión al tubo del embudo. El conducto para flúidos tiene una longitud de 1 a 0,5" (25,4 a 12,7 mm) desde el orificio hasta el extremo estrecho del cuerpo del embudo. El orificio ancho opuesto del cuerpo del embudo está orientado hacia arriba y la válvula cónica es insertada hacia abajo desde arriba en el orificio más pequeño durante los ensayos. La operación de esta válvula contra el "tiempo de agua" del embudo da las lecturas del ensayo. El tubo del embudo es un elemento en forma de taza, que es recibido a rosca en el extremo estrecho del cuerpo del embudo. La cámara interna del tubo del embudo es semiesférica y tiene un diámetro de $3/16$ " (4,76 mm) con una apertura central inferior de 0,070" (1,778 mm) que tiene una longitud de 0,0492" (1,2497 mm). La altura total para el extremo inferior del conducto del cuerpo del embudo hasta el orificio externo inferior del tubo del embudo incluye la altura de la cámara de bola (0,1008", 2,560 mm) y la longitud (0,0492", 1,2497 mm) de la apertura del tubo del embudo.

30 El aparato combinado antes descrito se dispone verticalmente sobre una probeta graduada para los ensayos reales.

1 Al empezar cada ensayo, se comprueba el "tiempo de agua" del
aparato haciendo pasar 100 ml de agua pura a través del embu-
do y registrando el tiempo total transcurrido. Entonces el
"tiempo de agua" se convierte en el tiempo contra el cual
5 se ensaya la muestra.

Como se ha indicado en el Ejemplo 1, el ensayo de
fluidez alcalina se utiliza para controlar la etapa de con-
versión con ácido del proceso. Cuando se alcanza la fluidez
alcalina deseada, se interrumpe la etapa de conversión con
10 ácido. Después la fluidez alcalina se corrige a 77°F (25°C)
utilizando un gráfico basado en la experiencia real.

2. Método de la suspensión neutralizada. Una mues-
tra de 20 g, d.s.b. (corregida) de la suspensión de almidón
se pipetea en un vaso para la medida de la fluidez después
15 de neutralizar primero la suspensión hasta pH 5, filtrar y
lavarla. Se añaden 75 ml de hidróxido sódico al 8,0 % (2N)
y la suspensión se agita durante 3 minutos exactamente. Des-
pués la pasta agitada se transfiere inmediatamente a un embu-
do para la medida de la fluidez alcalina, (como el descrito
20 anteriormente) y la temperatura de la pasta se mide y se co-
rrige a 77°F (25°C) utilizando un gráfico basado en la ex-
periencia real.

RESUMEN

25 El procedimiento de reacción granular para preparar
la goma a base de almidón de esta invención es importante
porque es posible eliminar por lavado prácticamente la tota-
lidad de los componentes solubles en agua de peso molecular
más bajo del derivado de almidón granular crudo. Es especial-
mente importante separar los componentes de peso molecular
30 más bajo como el sulfato sódico y los propilenglicoles (en

1 algunos casos incluidos los di- y tri-propilenglicoles) debi-
do a que estos productos interfieren con las funciones lito-
gráficas. Es difícil definir exactamente las proporciones
5 de cada subproducto de reacción de peso molecular más bajo
que pueden estar presentes. También es importante separar
los jarabes con un equivalente de dextrosa (E.D.) superior
a 15. Puede haber presentes propilenclorohidrinas cuando se
realiza un blanqueo con hipoclorito.

10 El contenido de sales residuales (fundamentalmente
sulfato sódico y cloruro sódico) debe ser del 2 % o menos,
calculado sobre la sustancia seca y sobre el peso del deri-
vado de almidón lavado. El residuo de propilenclorohidrina to
tal no debe pasar de 0,0005 % en peso, calculado sobre el
15 peso del derivado de almidón lavado y sobre la sustancia se-
ca y el residuo de propilenglicol no debe pasar del 3 % del
peso del almidón.

La goma a base de almidón de esta invención presen-
ta un aspecto del máximo atractivo cuando ha sido purificada
enzimáticamente para solubilizar la amilosa recristalizada
20 y otros fragmentos de almidón formadores de coágulos.

Se obtienen soluciones transparentes más estables
cuando se emplea un almidón de partida hidrolizado al ácido
más espeso. Un almidón hidrolizado al ácido que ha sido oxi-
25 dado con 2 a 4 % de Cl_2 (en forma de NaOCl) se hace reaccio-
nar después con un 15 % de óxido de propileno, se filtra y
se lava bien para separar las sales. Después el producto se
cuece como se ha descrito con más amplitud en el Ejemplo 1.
Este producto intermedio se trata a continuación con un en-
30 zima de α -amilasa ($> 0,01$ %) a un pH de 6,5-7,5. La clari-
ficación enzimática se termina ajustando el pH a 3,7-4,2

1 mientras se mantiene la temperatura por encima de 195°F -
(90,5°C). El producto resultante, después de filtrado, es
transparente y permanece así durante 6 meses como mínimo -
(pH > 5).

5 La goma a base de almidón de esta invención cons-
tituye un sustituto excelente y económico de la goma arábiga
especialmente en aplicaciones litográficas, donde es muy in-
teressante una calidad y una estabilidad uniformes en las so-
luciones sensibilizantes y fuente. Preferiblemente el produc-
10 to se cuece a chorro y es soluble en agua fría después de la
cocción para dar unas soluciones de gran transparencia (típi-
camente al 25 % de sólidos), con excelentes propiedades de
formación de película y una estabilidad de almacenamiento
muy superior a la de soluciones similares que emplean goma
15 arábiga. Las materias primas para esta goma a base de almi-
dón no dependen de las fantasías de las condiciones comercia-
les internacionales en una materia prima, como la goma arábi-
ga, que ya es escasa y que está desapareciendo gradualmente
de los mercados mundiales debido a los importantes cambios
20 sociales y económicos producidos en las partes del mundo don-
de normalmente se encuentran las acacias.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
ta deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1.- Un procedimiento para la preparación de una go-
ma a base de almidón, que comprende las operaciones de:

(a) tratar un almidón que contiene un 30% en peso
o menos de amilosa con un agente sustituyente hasta un grado
de sustituyente hasta un grado de sustitución comprendido en
30 tre 0,1 y 0,3, con un sustituyente seleccionado entre un gru

1 po alquilo hidroxialquilo, cianoalquilo, amidoalquilo, o acilo que contenga de 1 a 4 átomos de carbono.

(b) gelatinizar dicho almidón para obtener una sus
pensión acuosa dispersa.

5 (c) tratar la suspensión acuosa de dicho almidón ge
latinizado con un enzima amiláceo, comprendiendo dicho tra-
tamiento enzimático las etapas de: mantener dicha suspensión
acuosa dispersa del derivado de almidón gelatinizado, a una
temperatura superior a 195°F al tiempo que simultáneamente
10 se pone en contacto al derivado de almidón gelatinizado con
un enzima amiláceo a un pH dentro de los límites de 5,5-8.5
por un período de tiempo suficiente para obtener un derivado
de almidón hidrolizado que tiene una viscosidad Brookfield
dentro de los límites de 10-500 cps, utilizando un árbol No
15 1 a la velocidad de 20 rpm y a una temperatura de 80°F, ajus-
tando después el pH en el nivel inferior de 3.7-4.2 para ter
minar la actividad enzimática y filtrar en caliente la goma
resultante para quitar todas las impurezas residuales;

20 (d) lavar la goma a base de almidón resultante pa-
ra eliminar prácticamente los componentes de peso molecular
más bajo constituidos por almidón solubilizado, sulfato sódico,
cloruro sódico, propilenclorohidrinas, propilenglicol y
sus polímeros; y

25 (e) opcionalmente evaporar el agua de la solución
acuosa hasta obtener una goma a base de almidón seca, con un
contenido del 5 al 15% de humedad.

30 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que el sustituyente es hidroxialquilo y el almidón granu-
lar hidrolizado es tratado con una solución de hipoclorito
que contiene hasta el 5% en peso de cloro activo para obte-

1 ner una solución acuosa de dicho almidón, más fácilmente fil-
trable.

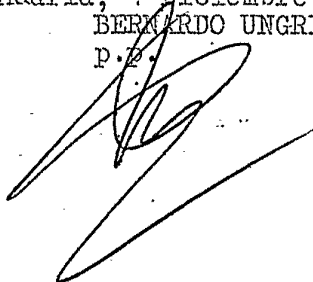
3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que el sustituyente es hidroxipropilo y el almidón granu-
5 lar hidrolizado es tratado con peróxido de hidrógeno para me-
jorar el color y obtener una solución acuosa más fácilmente
filtrable de dicha goma a base de almidón.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en
el que el almidón es almidón de maíz céreo y que incluye las
10 etapas de: mantener el pH del almidón gelatinizado entre 5.5
y 8.5 y la temperatura entre 195 y 205°F mientras se agrega
enzima de alfa-amilasa al almidón gelatinizado en razón de 5
partes de alfa-amilasa a 100 partes de derivado de almidón,
calculado sobre la base de la sustancia seca; dejar que el
15 enzima actúe sobre el almidón; agregar después ácido a la sus-
pensión acuosa de dicho derivado de almidón para ajustar el
pH entre 3.7 y 4.2, para terminar la actividad enzimática;
después filtrar en caliente el derivado de almidón gelatini-
zado; y finalmente ajustar el producto líquido resultante a
20 aproximadamente 14° Baumé (24 a 27 % de sólidos) para obte-
ner una goma a base de almidón gelatinizado que tiene una
viscosidad Brookfield dentro de los límites de 10-500 cps,
utilizando un árbol Nº 1 a la velocidad de 20 rpm y a una tem-
peratura de 80°F.

25 5.- Se reivindica por último como objeto sobre el
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UNA GOMA A BASE DE
30 ALMIDON.

1 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva, que consta de cuarenta páginas
mecanografiadas.

5 Madrid, 4 Diciembre 1974
BERNARDO UNGRIA
P.P.



10

15

20

25

30