

439-475

3.13.11  
PATENTE DE INVENCION

Docket F-4867

Int. Cl.<sup>2</sup>: C08B

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ALGINATO DE ALQUILENGLICOL

=====

*Solicitante:* UNIROYAL LTD., entidad canadiense, residente en  
895 Don Mills Road, Don Mills, M3C1W3, in the  
Province of Ontario, Canadá.

=====

Esta invención se relaciona con la preparación de ésteres de ácido algínico conocido como "alginatos de alquilenglicol", mediante un procedimiento de tratamiento de algas de la clase Phaeophyceae. Este nuevo y mejorado procedimiento comprende el tratamiento de la alga con un ácido

5 formando con ello ácido algínico, y a continuación la reacción del contenido en ácido algínico de la alga tratada, con un óxido de alquileo para formar un alginato de alquilenglicol in situ sin previo aislamiento de ácido algínico o sus sales del residuo sólido de la alga.

10 El ácido algínico es un ácido poliurónico que en general se cree consiste en dos ácidos urónicos (ácido manurónico y ácido gúlorónico, dependiendo la proporción de los mismos de factores tales como, por ejemplo, especie de la alga, edad de la planta y variaciones estacionales. El ácido algínico en forma de sales mixtas insolubles en agua, en las cuales el catión principal es calcio, está presente en las algas de la clase Phaeophyceae, de las cuales ejemplos típicos son:

15 Fucus vesiculosus, F. spiralis, Ascophyllum nodosum,  
Macrocystis pyrifera, Alaria esculenta, Laminaria longicurris,  
L. digitata, L. saccharina y L. cloustoni.

20 Se ha descubierto ahora que, al contrario de las creencias anteriores, no es necesario que el ácido algínico, usado para las reacciones, se encuentre en estado extractado de pureza comercial. En otras palabras, la presente invención está basada en el descubrimiento de que no es necesario aislar el ácido algínico del residuo sólido de la alga precursora, con el fin de reaccionar el ácido algínico con un óxido de alquileo. En adición, los productos de alginato glicólico del nuevo procedimiento, son capaces de satisfacer las diversas necesidades comerciales, así como normas, relacionados con color, pureza etc.

25 La presente invención se relaciona con un procedimiento para preparar alginatos de alquilenglicol a partir  
30

de algas de la clase Phaeophyceae que comprende tratar dicha alga con una solución acuosa de un ácido fuerte para formar ácido alginico en la alga tratada, separar la alga tratada con ácido de la solución acídica acuosa, lavar la alga separada con agua para separar ácido de tratamiento residual y componentes solubles en agua de la misma, hacer reaccionar el contenido en ácido alginico de la alga tratada resultante in situ con un óxido de alquileo sin previa separación o aislamiento de dicho ácido alginico de la alga tratada, residual, sólida, y recuperar alginato de alquilenglicol del producto de reacción resultante. En una forma de realización opcional, pero preferida, el ácido alginico libre, sin extraer, en la alga tratada con ácido y lavada, se neutraliza parcialmente con un agente alcalino antes de la reacción con el óxido de alquileo.

Otros aspectos de la invención están relacionados con formas de realización o condiciones preferidas o especiales, incluyendo la selección de los ácidos de tratamiento y el grado de neutralización parcial de la alga tratada con ácido, contenido en humedad de la alga cargada a la reacción de esterificación, así como tratamientos opcionales con agentes tampón o formaldehído.

Más específicamente, el ácido de tratamiento puede ser ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfórico o nítrico, prefiriéndose los ácidos clorhídrico y nítrico. Este ácido fuerte puede usarse en forma de una solución acuosa diluida, conteniendo normalmente entre 1 y 5 % en peso aproximadamente del ácido activo o al 100 %. La cantidad de ácido (calculada como ácido al 100 %) es con preferencia de 10 a 50 % en peso aproximadamente de la alga (seca) a tratar. La alga tratada

con ácido puede lavarse con agua y neutralizarse parcialmente con un agente alcalino (con preferencia bicarbonato sódico) el cual se añade mejor al agua de lavado final, usada para separar el ácido de tratamiento de la alga tratada con ácido. La cantidad de dicho agente alcalino puede ajustarse para neutralizar 5-40 % aproximadamente de los grupos carboxilo del contenido en ácido algínico de la alga tratada con ácido. El contenido en agua de la alga tratada con ácido puede reducirse a 13-40 % en peso aproximadamente, basado en el peso de la alga tratada, antes de someter éste última a esterificación con el óxido de alquilenos. La reacción de esterificación se puede efectuar en una relación molar de óxido de alquilenos a contenido en ácido algínico de la alga tratada, del orden de 1:1 a 3:1 aproximadamente y a una temperatura de 45 a 65°C aproximadamente durante un periodo de 2 a 8 horas, con preferencia a unos 55°C durante un periodo de 4 horas, a presión atmosférica. La alga tratada con ácido y lavada con agua, se puede tratar también con una solución acuosa diluida de formaldehído (1-2 % en peso) antes de la etapa de neutralización y, naturalmente, antes de la etapa de esterificación, para incrementar el grado de esterificación y el rendimiento de alginato de alquilenglicol.

Otros objetos, ventajas y beneficios de ésta invención serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica, tras la lectura de la siguiente descripción detallada.

Los dibujos muestran los efectos del contenido en agua y neutralización de los grupos carboxilo del ácido algínico sin extractar de la alga, sobre la reacción de esterificación con óxido de propileno. Las figuras 1 y 2 ilustran

los grados de esterificación obtenibles bajo las condiciones descritas en los ejemplos 1 y 3 respectivamente.

5 La presente invención está basada en parte en el descubrimiento de que cuando algas de la clase Phaeophyceae son tratadas con una solución diluida de un ácido fuerte, las sales alginatos naturales se convierten, dentro de la estructura de las algas, en ácido algínico insoluble. Al mismo tiempo, los materiales inorgánicos solubles en agua en las mismas, tales como sales del agua de mar y otras sales resultantes del tratamiento ácido, junto con compuestos orgánicos solubles en agua, tales como laminarin y manitol, se extractan predominantemente durante el tratamiento ácido y más o menos completamente durante uno o más posteriores tratamientos de lavado con agua fresca. Por lo tanto, se produce una mezcla húmeda de residuos de algas que contiene ácido algínico virtualmente libre de impurezas insolubles en agua.

10 La invención está basada además en el descubrimiento sorprendente de que el ácido algínico contenido en los residuos de algas resultantes, puede convertirse in situ, es decir sin la separación o aislamiento y purificación del mismo, como hasta el presente parecía ser esencial, directamente a alginato de alquilenglicol por esterificación con cualquier óxido de alquileo adecuado, es decir que la esterificación procede de un modo simple y recto, proporcionando una excelente conversión del contenido en ácido algínico del residuo de algas a alginato de alquilenglicol, y que el alginato de alquilenglicol, así formado, puede recuperarse fácilmente en una forma que satisface las necesidades y normas de la industria.

25 Además del ácido algínico y contenido en agua de

las algas tratadas con ácido y lavadas con agua, otro consti-  
tuyente sustancial de las mismas consiste en un material con  
una estructura tipo celulosa que contiene pequeñas cantidades  
de pigmentos, grasas, proteínas y compuestos fenólicos. Podría  
5 esperarse que estos constituyentes interfirieran con las reac-  
ciones que implican al ácido algínico, tal como, por ejemplo,  
las reacciones con óxido de alquileo. Sin embargo, e inespere-  
radamente, se ha descubierto que esto no es así y que, bajo  
condiciones adecuadas, el ácido algínico sin extractar se pue-  
de esterificar con resultados tan buenos y incluso algo supe-  
10 riores a los obtenidos con la reacción del óxido de alquileo  
con ácido algínico de pureza comercial. Así, mientras que  
Steiner et al establecen en la Patente USA No. 2.494.911,  
Tabla 5, una esterificación máxima del 83 % usando una rela-  
15 ción molar de óxido a ácido de 3:1, con el presente procedi-  
miento se han obtenido valores de 85 a 89 % para la misma re-  
lación de óxido a ácido, pero con tiempos de reacción más cor-  
tos y con un porcentaje inferior (por ejemplo, 5 %) de grupos  
carboxilo, del ácido, neutralizados antes de la esterifica-  
20 ción, para producir un producto de alginato glicólico que sa-  
tisface todas las necesidades y normas indicadas anteriormen-  
te.

En la práctica de la presente invención, las algas  
de la clase Phaeophyceae son tratadas con ácido y lavadas con  
25 agua para producir un residuo de algas que contienen ácido  
algínico sin extractar libre de componentes solubles en agua.  
Para el tratamiento ácido, se pueden usar en general ácidos  
fuertes (es decir, aquellos capaces de un elevado grado de  
ionización) en solución diluída, atendiendo al costo y a la  
30 toxicidad cuando se contemplen productos alginatos comestibles.

Son particularmente adecuados los ácidos minerales, incluyendo los ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico y nítrico. Los ácidos clorhídrico y nítrico son ligeramente preferidos puesto que los cloruros y nitratos de los cationes naturales asociados con el ácido algínico en las algas son más solubles en agua que los sulfatos, tal como sulfato cálcico. La cantidad de ácido usado y el tiempo de tratamiento, deberán ser tales que se obtenga una conversión completa de alginatos a ácido algínico y la extracción de los componentes solubles en agua de las algas. Para uso general, se ha encontrado como muy satisfactorio un tratamiento ácido, de 1 a 2 horas, a una temperatura de 10 a 30°C aproximadamente, con una concentración de ácido de 1 a 5 % en peso aproximadamente en agua. Estas gamas son ilustrativas más que limitativas. Sin embargo, pueden existir excepciones a las condiciones anteriores y, por ejemplo, los productos derivados de ácido algínico han de tener un bajo grado de polimerización. En este caso, la despolimerización controlada del ácido algínico se puede conseguir incrementando la temperatura, concentración y/o duración del tratamiento ácido.

La solución acídica se separa de las algas y el residuo se lava una o más veces con agua caliente o fría para separar el ácido residual y componentes solubles en agua presentes en las algas húmedas. En general, son suficientes de 2 a 3 lavados con agua de un volumen adecuado, cada uno de ellos durante 5 a 15 minutos aproximadamente.

Al igual que en el caso del ácido algínico extraído según la Patente USA No. 2.494.911 de Steiner et al así como la Patente USA No. 3.772.266 de Pettitt et al, la reacción de esterificación entre el ácido algínico sin extractar

5 y un óxido de alquileo, se ha encontrado que avanza más fácilmente si antes de la reacción se neutraliza una proporción de los grupos carboxilo del ácido algínico. Sin embargo, al contrario que los procesos Steiner and Pettitt, la neutralización parcial del ácido algínico sin extractar se efectúa  
10 fácilmente, por ejemplo añadiendo la cantidad requerida de un agente alcalino adecuado en forma de una lechada o solución acuosa al agua de lavado final, por lo que, con mezclado, la sustancia alcalina se dispersa completamente por toda la masa de algas.

La cantidad de material alcalino añadido se varía en función de las características requeridas del producto alginato glicólico y puede ser tal que neutralice de un 5 a un 40 % de los grupos carboxilo del ácido algínico contenido  
15 en las algas tratadas con ácido. Sin embargo, por lo que a continuación se indica será evidente que puede neutralizarse una proporción mayor de los grupos carboxilo antes de la esterificación de los grupos restantes. La porción neutralizada puede ser reconvertida a continuación, parcial o completamente, al ácido libre por la adición de un ácido mineral, tal como ácido clorhídrico, sulfúrico, nítrico o fosfórico,  
20 a la solución extractada del producto esterificado resultante.

Alternativamente, y en el caso de un producto que  
25 tenga una baja proporción de los grupos carboxilo neutralizados antes de la reacción de esterificación, la neutralización adicional de la acidez sin reaccionar se puede efectuar después de la reacción de esterificación, por adición de una lechada o solución acuosa de una sustancia alcalina  
30 adecuada al extracto acuoso del producto. Así, en el proce-

dimiento de la presente invención, resulta posible una flexibilidad bastante mayor en las condiciones del proceso en comparación con las condiciones de la técnica anterior. Los métodos de la técnica anterior para preparar alginatos glicólicos, son tales que cualquier intento para reducir la acidez sin combinar del producto por adición de álcali, se traduce probablemente en algo de hidrólisis del éster, a menos que se efectue de un modo que causara una considerable inconveniencia para el fabricante. Esto podría implicar la formación de una solución o lechada del producto parcialmente seco en agua, alcohol de bajo punto de ebullición o acetona, seguido, después de la neutralización, por la separación del disolvente de cualquier modo adecuado.

Los agentes alcalinos adecuados para la neutralización parcial del ácido alginico sin extractar, antes o después de las reacciones de esterificación, se eligen entre sales alcalinas o hidróxidos de cationes conocidos por producir sales alginatos solubles en agua, siendo los más comunes de los mismos el sodio, potasio, amonio y magnesio. Las sales alcalinas o hidróxidos de estos cationes pueden usarse o bien simplemente o bien en combinación entre sí o con otras sales no tóxicas u hidróxidos de otros cationes tal como, por ejemplo, calcio. En general, la selección está basada en el costo, en cuyo caso la sal o hidróxidos preferidos serán las de sodio tal como, por ejemplo, carbonato, bicarbonato e hidróxido sódico o fosfato trisódico. También, se ha descubierto que la adición de una sal o de una base fuerte y un ácido débil a las algas tratadas con ácido, durante la neutralización parcial, favorecerá la ulterior reacción de esterificación (véase ejemplo 4) al actuar, aparentemente, como un tam-

pón, elevando así el pH de la mezcla de reacción y reduciendo la hidrólisis del óxido de alquileo y del éster. Un ejemplo de un agente tampón adecuado que ha resultado ser eficaz a este respecto, es tetraborato sódico (borax). Sin embargo, la toxicidad puede evitar este uso a la hora de preparar productos destinados a alimentos.

Las algas tratadas con ácido, lavadas con agua y neutralizadas parcialmente, preparadas del modo descrito, pueden hacerse reaccionar ahora con el óxido de alquileo para producir el alginato glicólico deseado. Sin embargo, debido al elevado contenido en agua y bajo pH de las algas tratadas con ácido, se presentará una considerable hidrólisis del óxido y, por lo tanto, es deseable reducir algo el contenido en agua para proporcionar las condiciones ideales de la reacción (un contenido en agua de un 13 a un 40 % en peso, basado en el peso de las algas tratadas que han de esterificarse con óxido de alquileo). Durante el proceso de secado, el cual se puede realizar por cualquier método convencional, puede ser conveniente moler las algas. Si bien es más conveniente realizar los tratamientos con ácido y de lavado utilizando algas total o parcialmente desmenuzadas, para facilitar la separación de las diversas soluciones con las cuales se tratan las plantas, las algas tratadas, secas, son bastante voluminosas y ocuparán un volumen de reactor excesivo. En el caso del ácido alginico sin extractar, los fabricantes anteriores han creído ventajoso molturar el ácido a un polvo sedoso, al objeto de exponer el área superficial máxima al óxido de alquileo y facilitar así la reacción de esterificación. En el caso del ácido alginico sin extractar de la presente invención, se ha encontrado que esto

no es necesario, debido posiblemente a la forma en la cual se dispersa el ácido alginico dentro de la estructura de las algas. En los ejemplos 1-7, las algas fueron molturadas a un tamaño de partícula de aproximadamente malla 5 a 60. Si bien la gama de tamaños de partícula varía algo de un experimento a otro, no existe indicación alguna de efecto significativo sobre el grado resultante de esterificación.

Las algas tratadas, preparadas en la forma antes descrita, se tratan con un óxido de alquileo en una relación molar de óxido:ácido alginico de 1:1 a 3:1 aproximadamente. Esta cantidad máxima es normalmente suficiente para producir el grado requerido máximo de esterificación del ácido alginico presente en las algas. Entre los numerosos óxidos de alquileo adecuados se encuentran óxido de etileno, 1,2-epoxipropano (óxido de propileno), 1,3-epoxipropano, 1,2-epoxibutano, 2,3-epoxibutano, 1,2-epoxi-2-metilpropano y otros mencionados en la técnica anterior como adecuados para la preparación de alginatos glicólicos.

La reacción de esterificación se puede efectuar en cualquier reactor adecuado operado a presión atmosférica, dotado con un agitador y condensados de reflujo, o en un reactor cerrado operado a presiones superatmosféricas. El término de la reacción de esterificación se indica por el final del reflujo del óxido en el condensador en el primero de los casos o por una reducción en la presión en el último caso. El volumen total de óxido de alquileo puede añadirse al comienzo de la reacción. Sin embargo, se ha encontrado conveniente añadir el óxido gradualmente o en varias porciones alicuotas. Si bien la temperatura no es particularmente crítica, se ha encontrado que una temperatura de reacción de unos 55°C produce

Los resultados óptimos de esterificación. A esta temperatura, la reacción se completa normalmente, después de la última adición de óxido, en un periodo de 15 minutos a 6 horas aproximadamente, en función del grado de neutralización y contenido en agua del ácido alginico presente en las algas tratadas.

Después de completarse la reacción de esterificación, el producto se recupera convenientemente, tal como añadiendo agua a la mezcla de reacción con agitación y separando los residuos de algas de la solución viscosa de alginato glicólico por cualquier medio adecuado, tal como centrifugación o filtración. En lugar de vender el producto como una solución acuosa, puede recuperarse de la misma un producto seco, por ejemplo, mediante precipitación con alcohol o mediante secado en tampón o por aspersión.

Como antes se ha indicado, las características del producto se pueden ajustar durante el proceso de extracción por adición de soluciones de una sustancia alcalina o de un ácido. Así, un producto de alginato glicólico de baja pre-neutralización y teniendo un grado de esterificación que oscile desde bajo a medio, puede tener una pobre solubilidad en agua y, por lo tanto, no se extrae fácilmente de la masa de aguas. En este caso, la adición de álcali facilitará la extracción del producto debido a la mayor solubilidad de la sal. La cantidad añadida puede ser tal que se neutralice completamente el ácido libre presente pero, bajo ninguna circunstancia, esta cantidad deberá ser excedida debido a la posibilidad de hidrólisis del éster y de extracción, de los residuos de algas, de compuestos fenólicos que darían color a la solución producto y al producto final.

O bien antes o bien después de la separación de los residuos de algas, el pH de la solución extractada puede modificarse por adición de un ácido adecuado. La cantidad añadida de ácido puede ser tal que acidifique cualquier porción de los grupos carboxilo neutralizados y dependerá de las características deseadas en el producto alginato glicólico. A la solución del extracto de alginato glicólico se pueden añadir agentes blanqueantes similares a los usados para la producción del alginato sódico. Sin embargo, se ha encontrado que las soluciones de extracto preparadas según el proceso de la presente invención, están relativamente libres de cuerpos de color y no requieren el uso de agentes blanqueantes. En contraste con este hallazgo, la Patente USA No. 3.396.158 de Haug describe que la coloración marrón usual de la solución de extracto de alginato sódico se debe a la presencia de compuestos fenólicos polimerizados que se hacen solubles y que, de este modo, se extractan de las algas, como resultado de la alcalinidad de la mezcla de algas durante la extracción alcalina del contenido alginato de las algas por los procedimientos de la técnica anterior.

En el presente proceso para la extracción de alginatos glicólicos, cualquier adición de soluciones alcalinas para incrementar la solubilidad del producto, se efectúa lentamente y con agitación de la mezcla acuosa, de modo que el pH de la solución no exceda del valor de neutralidad. El uso de una composición alcalina, que comprende bicarbonato sódico, es preferible. También, existen evidencias de que ciertas especies de algas son más probables que proporcionen soluciones de extractos de alginatos, coloreados, que otras especies.

La especie Laminaria digitata es de bajo contenido en compues-

tos fenólicos y por lo tanto proporciona extractos coloreados claramente, mientras que la especie *Ascophyllum*, tal como *A. nodosum* ó *A. nodosum* var *mackii*, proporciona extractos coloreados de marrón oscuro lo cual es indicativo de un elevado contenido fenólico.

La alga *L. digitata* proporciona resultados de esterificación muy buenos tal y como se muestra en los ejemplos 6 y 7, mientras que una muestra de *A. nodosum* var *mackii* proporciona resultados inesperadamente pobres, como se muestra en el ejemplo 5, Tabla 5. Se cree que este pobre resultado se debe al elevado contenido fenólico. Sin embargo, se ha descubierto que un tratamiento adicional de los mismos sólidos de algas tratados con ácido y lavados con agua, con una solución acuosa diluida de formaldehído, antes de la neutralización, proporciona una notable mejora en el grado de esterificación, tal y como se muestra en la Tabla 6. Este tratamiento con formaldehído se puede aplicar con ventaja a otras especies de algas, variándose el tiempo de tratamiento y la cantidad y concentración de formaldehído, usadas, en función de la especie de algas implicada. Igualmente, se contempla que resultará ventajoso, en ciertos casos, emplear secuencialmente tanto la etapa de tratamiento con formaldehído como un agente tampón durante una etapa de neutralización parcial como anteriormente se ha descrito, antes de la reacción de esterificación.

Otra característica de esta invención consiste en que, si se utiliza la precipitación con alcohol como medio para recuperar el alginato glicólico producto, cualquier producto de hidrólisis, soluble en agua, del óxido, permanecerá probablemente en solución tras la adición de alcohol. Geller indica en la patente USA nº 2.559.612 que los presentes algi-

5 natos glicólicos comerciales, en particular alginato de propilenglicol, son mejorados, como agentes estabilizantes de espuma, por extracción del material seco con un disolvente orgánico, tal como alcohol. De este modo, en el método de la presente invención, si bien el producto no es extra-

10 tado como tal con un alcohol, puede decirse que se obtiene un resultado similar por la ulterior recuperación del producto mediante precipitación con alcohol.

Los siguientes ejemplos son ilustrativos y no deben ser considerados como limitativos de la presente invención.

15 Con fines comparativos de las variables que afectan a las reacciones de esterificación en los ejemplos detallados, se adoptó un procedimiento convencional para eliminar variables en el tratamiento ácido conocido de las algas y etapas de lavado asociadas, así como las normas analíticas y métodos relativos a las diversas reacciones del presente proceso. De este modo, en todos los ejemplos se utilizó la misma cantidad de ácido clorhídrico solamente y solo se utilizó bicarbonato sódico en diversas cantidades para cumplir

20 el porcentaje especificado de neutralización parcial cuando se utilizó aquella etapa intermedia opcional, pero altamente deseable. Igualmente, se utilizó un solo óxido de alquileo, óxido de propileno, en la reacción de esterificación para hacer comparables los resultados de los diversos procedimientos.

25 En consecuencia, estos procedimientos prescritos se describen con más detalle a continuación, pero solo se mencionan de un modo breve en los ejemplos enumerados. A menos que se establezca lo contrario, todas las temperaturas se ofrecen en °C y las proporciones en peso.

30

Se llevó a cabo un análisis de cada muestra de algas utilizada en los siguientes ejemplos, para determinar (a) el contenido en alginato (como ácido algínico) determinado por el método modificado de F. Saiz, Invest. Pesq., 30, 541-60 (1.966) y (b) el peso en seco de una cantidad pesada de las algas después de un tratamiento ácido y de lavado con agua.

Las cantidades totales de grupos carboxilo libres, esterificados y neutralizados en el alginato de propilenglicol sin extractar, se determinaron a partir de (1) contenido ácido original determinado en (a) anteriormente, (2) cantidad pesada de agente alcalino añadido antes de la esterificación para neutralizar parcialmente el ácido algínico y (3) acidez sin reaccionar final (determinada añadiendo la mezcla de reacción, después de la esterificación, a agua, y valorando lentamente la lechada agitada hasta neutralidad con una solución de hidróxido sódico, de normalidad conocida). El porcentaje de esterificación se determinó por diferencia.

En todos los casos, la cantidad usada de algas secas fue de 100 g. Esta cantidad se trató con ácido durante 1 hora utilizando 2 l de ácido clorhídrico (2 % de HCl en peso), se escurrió, se impregnó entonces dos veces con aproximadamente 2 litros de agua fresca durante 15 minutos aproximadamente. Cualquier neutralización parcial se llevó a cabo en un tercer lavado añadiendo otra cantidad de agua fresca hasta cubrir completamente las algas, tras lo cual, con agitación utilizando una espátula o varilla de vidrio, se añadió la cantidad calculada y pesada de bicarbonato sódico seco y se dejó reposar la solución, con agitación ocasional, durante 15 minutos. A continuación se escurrieron las algas.

Con el fin de secar y molturar las muestras de algas tratadas en húmedo, las mismas fueron secadas al aire o en un horno hasta estar semi-secas, tras lo cual se molturaron en un mezclador "Waring" después de congelar con dióxido de carbono sólido para hacer que las muestras sean más frágiles. Las muestras molturadas y parcialmente secas se secaron luego al aire o en un horno hasta un contenido en agua conocido determinado a partir del peso de algas tratadas libres de humedad (véase (b) anteriormente), teniendo en cuenta el peso de cualquier bicarbonato sódico añadido para la neutralización parcial.

El aparato usado para las reacciones de esterificación consistía en una caldera de reacción de 500 ml, acoplada con un agitador y refrigerada con agua y con condensadores enfriados con dióxido de carbono sólido para evitar la pérdida de óxido de alquileo. El calentamiento se proporcionó por medio de un baño de agua caliente. El óxido de propileno fue añadido por medio de una bureta. Se permitió que el reflujo del óxido continuara durante un cierto periodo de tiempo después de la última adición. El final del reflujo constituyó una buena indicación del tiempo de reacción, pero como éste variaba en cierto grado, las reacciones fueron llevadas a cabo durante periodos de tiempo superiores al tiempo de reflujo.

Los productos de alginato de propilenglicol de los diversos ejemplos, fueron extractados de las mezclas de productos de reacción de esterificación con agua a temperatura ambiente, en una cantidad suficiente para formar soluciones que tienen concentraciones de alginato del orden del 2 %. Estas soluciones fueron separadas de los materiales sólidos

restantes por filtración o centrifugación, para recuperar el alginato glicólico producto en forma de solución. Asimismo, pudo aislarse un alginato glicólico seco por secado o precipitación con alcohol como anteriormente se ha descrito.

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra el efecto de la neutralización parcial y del contenido en agua del residuo sólido de algas (algas tratadas con ácido y lavadas con agua) sobre la reacción de esterificación entre ácido algínico sin extractar y óxido de propileno.

El análisis del lote seleccionado de Laminaria longicruris mostró un contenido en alginato, expresado como ácido algínico, de 25,1 g por 100 g de algas originales. El peso de 100 g de estas algas, después del tratamiento ácido, lavado con agua y secado a peso constante, según el procedimiento convencional antes mencionado, resultó ser de 48,1 g.

La cantidad calculada de óxido de propileno necesario para una relación molar de óxido de propileno:ácido algínico de 3:1 fue de 20,3 g (24,3 ml). De este modo, para cada una de las siguientes reacciones, se emplearon 25 ml de óxido de propileno con adición de óxido a una velocidad de 5 ml cada 15 minutos. La temperatura de reacción fue de 65° y el tiempo de reacción de 5 horas, independientemente del tiempo de reflujo. Las reacciones se efectuaron utilizando algas tratadas conteniendo ácido algínico, cuyos grupos carboxilo fueron pre-neutralizados antes de la esterificación a los siguientes niveles (A) 0 %, (B), 5 %, (C) 10 % y (D) 15 %. El resultado de estos experimentos se indica en la tabla 1 y se ilustra graficamente en la figura 1 excepto para (A), cuyos resultados fueron algo erráticos.

TABLA I

	<u>(A) (Sin preneutralización)</u>					
	Peso de algas reaccionadas (g)	56,1	59,6	63,6	71,7	78,7
5	Contenido en agua de las algas (g)	8,0	11,5	15,5	23,6	30,6
	Contenido en agua de las algas, %	14,3	19,2	24,4	32,9	39,2
	Acidez libre, %	25,0	32,0	29,8	45,2	41,0
	Esterificación, %	75,0	68,0	70,2	54,8	59,0
10	<u>(B) (5 % neutralización)</u>					
	Peso de algas reaccionadas (g)	48,2	54,1	60,5	68,8	80,4 109,8
	Contenido en agua de las algas (g)	---	5,9	12,3	20,6	32,2 61,6
15	Contenido en agua de las algas, %	---	10,9	20,3	29,9	40,0 56,1
	Acidez libre, %	69,7	22,7	20,1	21,4	35,5 52,6
	Esterificación, %	25,3	72,3	74,9	73,6	59,5 42,4
	<u>(C) (10 % neutralización)</u>					
20	Peso de algas reaccionadas (g)	54,8	61,5	69,8	86,5	111,3
	Contenido en agua de las algas (g)	6,4	13,1	21,4	38,1	62,9
	Contenido en agua de las algas, %	11,7	21,3	30,6	44,0	56,5
	Acidez libre, %	9,3	1,1	1,6	9,1	24,8
	Esterificación, %	80,2	88,9	88,4	80,9	65,2
25	<u>(D) (15 % neutralización)</u>					
	Peso de algas reaccionadas (g)	89,0	113,4			
	Contenido en agua de las algas, (g)	40,6	65,0			
30	Contenido en agua de las algas, %	45,6	57,3			
	Acidez libre, %	2,1	8,4			
	Esterificación, %	82,9	76,6			

El examen de los datos que aparecen en la tabla 1 (A-C) y que se ilustran en la figura 1, muestra claramente la relación entre el contenido en agua y el porcentaje de neutralización de los grupos carboxilo del ácido algínico sin extractar en el modo en que afectan a la reacción de esterificación con óxido de propileno.

Bajo ciertas condiciones, por ejemplo, 10 % de neutralización y aproximadamente 13 a 39 % de contenido en humedad de las algas, como se muestra en la figura 1, fue esterificado un porcentaje extremadamente alto de los grupos carboxilo del ácido; mientras Steiner en la tabla 5 de la Patente USA No. 2.494.911 utiliza una relación óxido:ácido de 3:1 y un 15 % de neutralización para obtener un 82 % y 83 % de esterificación después de tiempos de reacción de 7 y 22 horas, respectivamente. Esto demuestra que el ácido algínico sin extractar puede ser esterificado tan fácilmente, y quizá aún más, como el ácido algínico de pureza comercial. Si bien se utilizó un tiempo de reacción convencional de 5 horas, en la mayoría de los casos no se observó el reflujo de óxido después de unos 5 a 15 minutos tras la última adición de óxido, excepto en los tres casos en donde las algas contenían menos del 12,7 % de humedad. En estos casos, el óxido sin reaccionar estaba aún presente al término de la reacción de 5 horas.

#### EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra que se pueden obtener resultados de esterificación satisfactorios utilizando la mitad de la cantidad de óxido de propileno (es decir, 12,5 ml y una relación molar de óxido:ácido algínico de 1,5:1) y la misma muestra de algas, tratamiento ácido y lavado, utilizados en el ejemplo 1. El óxido se añadió al reactor a una velocidad

de 2,5 ml por 15 minutos, neutralizándose, antes de la esterificación, el 15 % de los grupos carboxilo del ácido algínico sin extraer y variándose la temperatura de reacción entre 45 y 60°. Los resultados obtenidos se indican en la tabla 2.

TABLA 2

Peso de algas reaccionadas (g)	62,4	62,4	62,4	62,4
Contenido en agua de las algas (g)	14,0	14,0	14,0	14,0
Contenido en agua de las algas, %	22,4	22,4	22,4	22,4
Temperatura de reacción, °C	45	30	55	60
Tiempo desde la adición de la última parte alícuota de óxido de alquileo hasta el final del reflujo (minutos)	aprox. 30	aprox. 30	aprox. 30	aprox. 10 a 15
Tiempo total de reacción (horas)	3,5	3,5	2,5	2,25
Acidez libre, %	21,0	19,4	16,5	18,5
Esterificación, %	64,0	65,6	68,5	66,5

El examen de estos datos indica que se obtuvieron buenos resultados de esterificación con un tiempo de reacción relativamente corto. Puede observarse que la temperatura óptima de reacción es de unos 55°, si bien este valor no es crítico.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra que pueden obtenerse resultados de esterificación satisfactorios mediante el proceso de la presente invención, utilizando cantidades razonables de óxido de alquileo y periodos de reacción relativamente cortos.

Una muestra de Laminaria longicruris distinta a la de los ejemplos 1 y 2, se sometió al tratamiento ácido y lavado prescritos. La muestra tenía un análisis de 23,2 g de ácido algínico por 100 g de algas originales y un peso de algas,

tratadas en seco, de 47,6 g. La relación óxido de propileno: ácido algínico fue de 2:1, utilizando 13,5 g de óxido (se añadieron 16 ml a una velocidad de 4 ml cada 15 minutos). La temperatura de reacción fue de 55° y antes de la reacción de esterificación se neutralizó el porcentaje establecido de grupos carboxilo del ácido algínico sin extraer. Los resultados obtenidos, incluyendo el pH de la mezcla de reacción cuando se añadió a agua antes de la determinación de la acidez sin reaccionar, se indican en la tabla 3, mostrándose también graficamente los resultados de esterificación en la figura 2.

TABLA 3

(A) 5 % neutralización antes de la esterificación

Peso de algas reaccionadas (g)	52,6	56,1	60,9	66,1	71,0	78,6
Contenido en agua de las algas (g)	5,0	8,5	13,3	18,5	23,4	31,0
Contenido en agua de las algas, %	9,5	15,1	21,8	27,9	32,9	39,4
Tiempo hasta el final del reflujo (minutos)	**7,5	15-30	10-15	10-15	10-15	#
Tiempo total de reacción (horas)	8,5	4	4	4	4	4
pH de la mezcla de reacción	3,6	3,6	3,6	3,5	3,4	3,6
Acidez libre, %	58,0	35,2	37,5	40,3	45,5	61,7
Esterificación, %	37,0	59,8	57,5	54,7	49,5	33,3

# = prácticamente sin reflujo

\*\* = horas

(B) 10 % neutralización antes de la esterificación

Peso de algas reaccionadas (g)	54,0	55,5	58,0	61,4	66,5	74,7
Contenido en agua de las algas (g)	6,1	7,6	10,1	13,5	18,6	26,8

TABLA 3 (Continuación)

	Contenido en agua de las algas, %	11,3	13,7	17,4	22,0	28,0	35,9
	Tiempo hasta el final del reflujo (minutos)	3,5*	3,25*	20	5-10	10	5-10
5	Tiempo total de reacción (horas)	6	5	4	4	4	4
	pH de la mezcla de reacción	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
	Acidez libre, %	42,1	38,4	33,8	34,7	39,8	45,9
	Esterificación, %	47,9	51,6	56,2	55,3	50,2	44,1
10	* = horas.						
	<u>(C) 15 % neutralización antes de la esterificación</u>						
	Peso de algas reaccionadas (g)	55,8	58,4	61,4	64,5	67,6	72,5
	Contenido en agua de las algas (g)	7,8	10,4	13,4	16,5	19,6	24,5
15	Contenido en agua de las algas, %	14,0	17,8	21,8	25,6	29,0	33,8
	Tiempo hasta el final del reflujo (minutos)	7*	60	15	15	10	10
	Tiempo total de reacción (horas)	7	4	4	4	4	4
20	pH de la mezcla de reacción	4,0	4,0	4,0	4,1	3,9	3,9
	Acidez libre, %	32,0	21,3	19,8	20,4	24,5	28,2
	Esterificación, %	53,0	63,7	65,2	64,6	60,5	56,8
	* = horas.						
	<u>(D) 20 % neutralización antes de la esterificación</u>						
25	Peso de algas reaccionadas (g)	57,6	60,6	63,1	66,6	70,1	75,6
	Contenido en agua de las algas (g)	9,5	12,5	15,0	18,5	22,0	27,5
	Contenido en agua de las algas, %	16,5	20,6	23,8	27,8	31,4	36,4
30	Tiempo hasta el final del reflujo (minutos)	90	30	20	15	10-15	10-15

TABLA 3 (Continuación)

	Tiempo total de reacción (horas)	5	5	4	4	4	4
	pH de la mezcla de reacción	4,2	4,3	4,2	4,1	4,1	4,1
5	Acidez libre, %	15,3	11,6	12,5	12,0	15,8	19,5
	Esterificación, %	64,7	68,4	67,5	68,0	65,2	60,5

El examen de los datos de la tabla 3 y en especial de la figura 2, revela que se obtuvieron grados satisfactorios de esterificación, particularmente para un contenido en agua de las algas del 17 al 35 % aproximadamente. Tras la adición a agua, los productos de reacción más altamente esterificados proporcionaron soluciones viscosas indicando una buena solubilidad del producto. Sin embargo, los productos que poseían grados de esterificación sustancialmente inferiores, no fueron tan solubles, pero las lechadas llegaron a ser viscosas durante la adición de álcali en la determinación de la acidez sin reaccionar. En tales casos, por lo tanto, puede ser ventajoso, para la recuperación de productos en buen rendimiento, neutralizar parcialmente la acidez sin reaccionar, separar los residuos de algas insolubles, y reacidificar entonces la solución de extracto al valor requerido.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra otra característica de la presente invención como es la de que la adición de un tampón al residuo de algas, antes de la reacción de esterificación, tenderá a reducir la hidrólisis del óxido de alquileo, promoviendo así la reacción de esterificación.

Las algas se obtuvieron de la misma muestra de Laminaria longicruris utilizada en el ejemplo 3 y se sometió

al tratamiento ácido y lavado con agua. Durante la etapa de preneutralización, se añadió un agente tampón, borato sódico ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) (1 g.) a cada una de las muestras de algas tratadas. Los experimentos, cuyos resultados se muestran en la tabla 4, fueron realizados con algas neutralizadas al 5 y al 15 % antes de la esterificación. La cantidad de óxido de propileno usado fue de 16 ml y la temperatura de reacción fue de 55°, al igual que en el ejemplo 3.

TABLA 4

10	% de grupos carboxilo preneutralizados	5	15
	Peso de algas reaccionadas (g)	57,7	63,5
	Contenido en agua de las algas (g)	10,0	15,5
	Contenido en agua de las algas, %	17,3	24,4
	Tiempo hasta el final del reflujo (minutos)	15-20	20
15	Tiempo total de reacción (horas)	4	4
	pH de la mezcla de reacción	4,3	4,7
	Acidez libre, %	21,3	7,9
	Esterificación, %	73,7	77,1

Los resultados ilustrados en la tabla 4 pueden ser comparados con los mostrados en la tabla 3(A) y (C) y mostrados en la figura 2. Así, para una neutralización del 5 % y un contenido en agua del 17,3 %, el porcentaje de esterificación esperado del producto sería de aproximadamente un 60 %, pero utilizando el agente tampón, se obtuvo una mejora del 13,7 %. De forma análoga, comparando el resultado obtenido para un nivel de preneutralización del 15 % y un contenido en agua del 24,4 %, la mejora fue de un 12 % aproximadamente.

EJEMPLO 5

El análisis de una muestra de Ascophyllum nodosum var mackii reveló un contenido en alginato, expresado como

ácido algínico, de 43 %. El peso libre de humedad de 100 g de algas después del tratamiento ácido, lavado con agua y neutralización del 15 % de los grupos carboxilo del ácido algínico, resultó ser de 71,5 G.

5 Utilizando una reacción molar de óxido de propileno :  
: ácido algínico de 2:1 y una preneutralización del 5 % de  
los grupos carboxilo, las reacciones de esterificación se efectuaron prácticamente del mismo modo que en el ejemplo 3 para las algas Laminaria longicruris. Los resultados obtenidos y  
10 mostrados en la tabla 5 fueron inferiores a los esperados, particularmente con respecto a los bajos grados de esterificación de los productos. Estas bajas esterificaciones fueron atribuidas a un elevado contenido de material fenólico en ésta especie de alga.

15 Otra muestra de la misma alga tratada con ácido y lavada con agua, se sumergió durante la noche en una solución diluida de 10 ml de formaldehído acuoso al 37 % en dos litros de agua a temperatura ambiente. La solución se separó y el residuo sólido se lavó totalmente con agua antes de la  
20 preneutralización. A continuación se llevó a cabo una reacción de esterificación, cuyos resultados aparecen en la tabla 6, con el residuo de algas tratado con formaldehído del mismo modo que aparece en la tabla 5.

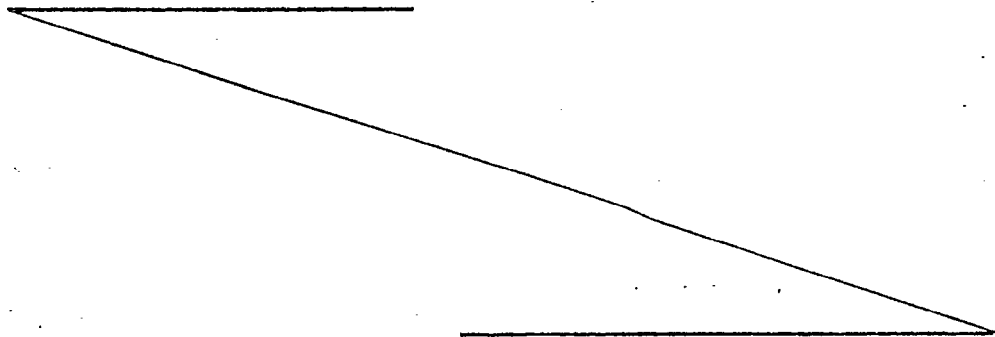


TABLA 5 (Sin tratamiento con formaldehido)

	Peso de algas reaccionadas (g)	93,0	98,0	106,0	120,4
	Contenido en agua de las algas (g)	21,5	26,5	34,5	48,9
5	Contenido en agua de las algas %	23,1	27,0	32,5	40,6
	Tiempo hasta el final del reflujo (minutos)	15	5-10	5-10	*
	Tiempo total de reacción (horas)	4	4	4	4
10	pH del producto de reacción	3,5	3,8	3,5	3,5
	Acidez libre, %	57,0	59,5	63,5	58,2
	Esterificación, %	28,0	25,5	21,5	26,8
	* practicamente sin reflujo				

TABLA 6 (tratamiento con formaldehido)

	Peso de algas reaccionadas (g)	98,7
	Contenido en agua de las algas (g)	27,2
	Contenido en agua de las algas %	27,5
	Tiempo hasta el final del reflujo (minutos)	10
20	Tiempo total de reacción (horas)	4
	pH del producto de reacción	3,2
	Acidez libre, %	36,0
	Esterificación, %	49,0

Los resultados de la tabla 6 muestran una mejora significativa en la esterificación como resultado del tratamiento con formaldehido en comparación con los datos de la tabla 5. Además, existe cierta razón para creer que pudieron obtenerse aún mayores incrementos de esterificación al aumentar la cantidad de formaldehido cargado o utilizando secuen-

cialmente tanto el tratamiento con formaldehído como un agente tampón, tal como aquél usado en el ejemplo 4.

EJEMPLO 6

5 Este ejemplo demuestra que el presente proceso puede aplicarse a especies de algas distintas a las utilizadas en los ejemplos anteriores. Las algas empleadas fueron Laminaria digitata (24,3 % de contenido en alginato, expresado como ácido alginico, y un peso libre de humedad de las algas trata-  
10 das de 47,6 g) y Alaria esculenta (cuyo análisis mostró un contenido en ácido alginico del 29,9 % y un peso libre de humedad de las algas tratadas de 55,6 g).

Las condiciones de reacción para el residuo de algas (después del tratamiento ácido, lavado y preneutralización al 15 %) consistieron en una temperatura de reacción de este-  
15 rificación de 55° y una relación óxido:ácido de 2:1. Los resultados obtenidos aparecen en la siguiente tabla:

TABLA 7

Especie de algas	<u>Laminaria digitata</u>	<u>Alaria esculenta</u>		
Peso de algas reaccio- 20 nadas (g)	66,5	77,8	77,5	84,2
Contenido en agua de las algas (g)	18,9	30,2	21,9	28,6
Contenido en agua de las algas %	28,4	38,8	28,2	34,0
25 Tiempo hasta el final del reflujo (minutos)	5*	5-10	10-15	10-15
Tiempo total de reac- ción (horas)	6	4	4	4
pH del producto	4,8	3,8	4,3	4,1
30 Acidez libre, %	5,3	15,5	14,0	22,0
Esterificación, %	79,7	69,5	71,0	63,0
* = horas				

Los resultados indicados en la tabla 7 fueron extremadamente satisfactorios teniendo en cuenta la pequeña proporción de óxido de alquileo empleada. Empleando un agente tampón, es posible que pudiera conseguirse, bajo las mismas condiciones de reacción, la esterificación prácticamente completa de los grupos carboxilo libres. Los residuos de algas fueron separados de las lechadas acuosas, después de la determinación de la acidez libre, por filtración; esto proporcionó soluciones casi incoloras que tras la precipitación con alcohol y secado, proporcionaron productos de alginato de propilenglicol, blancos, en buen rendimiento.

#### EJEMPLO 7

Este ejemplo ilustra que, mediante el proceso de esta invención, puede conseguirse un nivel extremadamente elevado de esterificación de ácido algínico sin aislar derivado de algas de la clase Phaeophyceae, sin uso excesivo de óxido de alquileo y en tiempos de reacción relativamente cortos.

El residuo de algas utilizado fue Laminaria digitata tratado con ácido y lavado con agua con un 5 % de preneutralización de los grupos carboxilo del ácido algínico sin extractar. La temperatura de esterificación fue de 55°, y la relación de óxido de propileno : ácido algínico de 3:1. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8:

T A B L A 8

Peso de algas reaccionadas (g)	66,0
Contenido en agua de las algas (g)	18,4
contenido en agua de las algas %	27,9
Tiempo hasta el final del reflujo (minutos)	90
Tiempo total de reacción (horas)	4
pH del producto	3,8
Acidez libre, %	8,0
Esterificación, %	87,0

Si bien este resultado de esterificación es considerado como muy bueno, es probable que pudiera mejorarse el resultado obtenido mediante el uso de otras características opcionales así descritas y que pueden ser incorporadas en la invención, por ejemplo, por la adición de un agente tampón, un porcentaje de preneutralización ligeramente superior o mediante un ajuste del contenido en agua de las algas.

Tal y como aquí se han empleado, todas las cifras para contenido en humedad o en agua de las algas, se expresan como porcentajes (en peso) de la muestra tomada que incluye el peso en seco de las algas más su contenido en humedad o en agua.

Si bien los límites preferidos para el contenido en humedad de las algas sometidas a reacción con el óxido de alquileño, son de 13 a 40 %, el contenido en humedad puede variar desde sustancialmente cero a un valor tan elevado como 57 % e incluso más.

La reacción molar de óxido de alquileño a contenido en ácido alginico de las algas, en la esterificación, puede variar desde 1:1 hacia arriba. El límite superior se determina teniendo en cuenta el costo del óxido de alquileño y la productividad óptima de la instalación. Será evidente que no deberá utilizarse un exceso de óxido de alquileño con respecto al requerido para obtener el resultado deseado. Como anteriormente se ha indicado, en la práctica se prefiere una relación molar comprendida entre 1:1 y 3:1 aproximadamente.

La temperatura usada en la etapa de esterificación puede variar en función de diversos factores, especialmente del contenido en agua de las algas usadas en esa etapa. De este modo, la temperatura se podría elevar, con alguna ventaja,

para cuando el contenido en agua es pequeño y reducirse cuando el contenido en agua elevado, suponiendo (1) que al incrementar la temperatura aumenta la velocidad de la hidrólisis deseada del óxido de alquileo y (2) que al disminuir la temperatura la disminución de la velocidad de dicha hidrólisis es proporcionalmente superior a la disminución de la velocidad de esterificación de ácido algínico con óxido de alquileo.

Los siguientes comentarios se relacionan con la recuperación del producto alginato de alquilenglicol de la mezcla de reacción de esterificación, por extracción con agua. La solubilidad en agua de productos que tienen un bajo grado de preneutralización y esterificación, es ligera por lo que los rendimientos deberían ser bajos a menos que se tomen medidas adecuadas. En tales casos se pueden mejorar los rendimientos añadiendo una sustancia alcalina adecuada, especialmente una sal alcalina o un hidróxido de un catión elegido del grupo consistente en sodio, potasio, amonio y magnesio, por ejemplo bicarbonato sódico, a la lechada de extracción resultante de la mezcla del agua con la mezcla de reacción de esterificación para reducir, al menos parcialmente, la acidez sin reaccionar del producto alginato de alquilenglicol e incrementar así la solubilidad del producto, separando la solución de extracto del producto de alginato de alquilenglicol de los residuos insolubles de algas y, tras dicha separación, reacidificando el alginato de alquilenglicol a cualquier valor deseado, añadiendo un ácido fuerte apropiado, especialmente un ácido elegido del grupo consistente en ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico y nítrico, a la solución de extracto separada.

Los rendimientos conseguidos por la práctica de la invención oscilan consistentemente desde 80 a 85 % de alginato

de alquilenglicol, basado en el contenido de ácido alginico de las algas originales. Se cree que dichos rendimientos son mejores y con posibilidad significativamente mejores, que los rendimientos obtenidos en la técnica anterior (cuyos rendimientos no son siempre indicados de un modo claro por los fabricantes), debido a que la práctica de la invención elimina la pérdida de ácido alginico consecuente al aislamiento del mismo de las algas en la preparación de la reacción de esterificación.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Canadá con el nº 204.887 de 16 de julio de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR ALGINATO DE ALQUILENGLICOL; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para producir alginato de alquilenglicol, a partir de algas de la clase Phaeophyceae, caracterizado porque comprende tratar dichas algas con una solución acuosa de un ácido fuerte, separar las algas tratadas con ácido de la solución acídica acuosa, lavar las algas separadas con agua para separar el ácido de tratamiento residual y componentes solubles en agua de las mismas, hacer reaccionar las algas tratadas resultantes con un óxido de alquileo, y recuperar el alginato de alquilenglicol de la mezcla de reacción resultante.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ácido fuerte es un ácido mineral.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho ácido fuerte se elige del grupo consistente en ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfórico y nítrico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido algínico sin extractar se neutraliza parcialmente tratando las algas tratadas con ácido y lavadas con una sustancia alcalina antes de la esterificación con el óxido de alquileno.

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se neutraliza entre un 5 y un 40 % de los grupos carboxilo del ácido algínico sin extractar.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque dicha sustancia alcalina es bicarbonato sódico.

7.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la neutralización parcial se efectúa en presencia de un agente tampón.

8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque dicho agente tampón es tetraborato sódico.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reacción con dicho óxido de alquileno se efectúa con las algas tratadas con un contenido en humedad del orden de 13 al 40 % en peso aproximadamente.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, adicionalmente, se tratan dichas algas tratadas con ácido con una solución acuosa de formaldehído después del tratamiento con el ácido fuerte y antes de la reacción con el óxido de alquileno.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el ácido algínico sin extractar de las algas tratadas con ácido y formaldehído, se neutraliza parcialmente por tratamiento con una sustancia alcalina en presencia de un agente tampón antes de la reacción con dicho óxido de alquileño.

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho óxido de alquileño es 1,2-epoxipropano.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 5, 7 y 10, caracterizado porque dicho ácido fuerte se elige del grupo consistente en ácidos clorhídrico, sulfúrico, fosfórico y nítrico y la reacción con dicho óxido de alquileño se efectúa teniendo las algas tratadas un contenido en humedad del orden de 13 a 40 % en peso aproximadamente.

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa de reacción con un óxido de alquileño, se efectúa a una temperatura entre 45 y 65°C aproximadamente, durante un periodo de tiempo de 2 a 8 horas aproximadamente.

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la relación molar de óxido de alquileño a contenido en ácido algínico de las algas tratadas, empleada en la etapa de reacción de estas últimas con el óxido de alquileño, está comprendida entre 1:1 y 3:1 aproximadamente.

16.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende tratar dichas algas con una solución acuosa de ácido clorhídrico para formar así ácido algínico en las algas tratadas, separar las algas

5 tratadas con ácido de la solución acídica acuosa, lavar las  
algas separadas en agua para eliminar todo el ácido de tra-  
tamiento residual y componentes solubles en agua de las mis-  
mas, neutralizar entre un 5 y un 40 % de los grupos carboxi-  
10 lo del ácido alginico sin extractar de las algas tratadas  
con ácido y lavadas con agua con bicarbonato sódico, reducir  
el contenido en humedad de las algas tratadas con ácido, lava-  
das con agua, parcialmente neutralizadas, a un 13-40 % en  
peso aproximadamente, basado en el peso de dichas algas tra-  
tadas con ácido, lavadas con agua parcialmente neutralizadas,  
15 hacer reaccionar el ácido alginico contenido en las algas  
resultantes, in situ, con un óxido de alquilenno, a una tem-  
peratura entre 45 y 65°C aproximadamente, sin separación o  
aislamiento de ácido alginico de las algas, y recuperar al-  
ginato de alquilenglicol de la mezcla de reacción resultante.

17.- Procedimiento según la reivindicación 16,  
caracterizado porque comprende la etapa de tratar las algas  
tratadas con ácido, lavadas con agua, con una solución acuosa  
de formaldehído antes de dicha etapa de neutralización.

18.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la recuperación de alginato de alquilengli-  
col de dicha mezcla de reacción, se efectúa mezclando con  
agua la mezcla de reacción para formar una lechada, tras lo  
cual se mezcla una sustancia alcalina con la lechada resul-  
25 tante para reducir al menos parcialmente la acidez sin  
reaccionar del alginato de alquilenglicol contenido en la  
misma e incrementar la solubilidad de dicho alginato,  
se separa la solución acuosa de extracto de los residuos  
insolubles de agua y a continuación se añade un ácido fuerte  
30 a la solución de extracto para restaurar el nivel de acidez

sin reaccionar de dicho alginato al valor deseado.

5 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque dicha sustancia alcalina se elige del grupo consistente de sales alcalinas e hidróxido de los cationes, sodio, potasio, amonio y magnesio.

20.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque dicha sustancia alcalina es bicarbonato sódico.

10 21.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque dicho ácido fuerte se elige del grupo consistente en ácido clorhídrico, sulfúrico, fosfórico y nítrico.

22.- Procedimiento para producir alginato de alquilenglicol, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

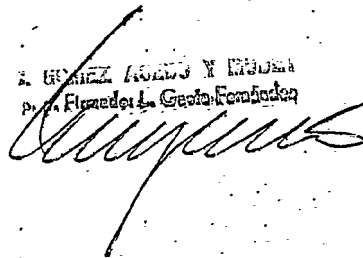
15 Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

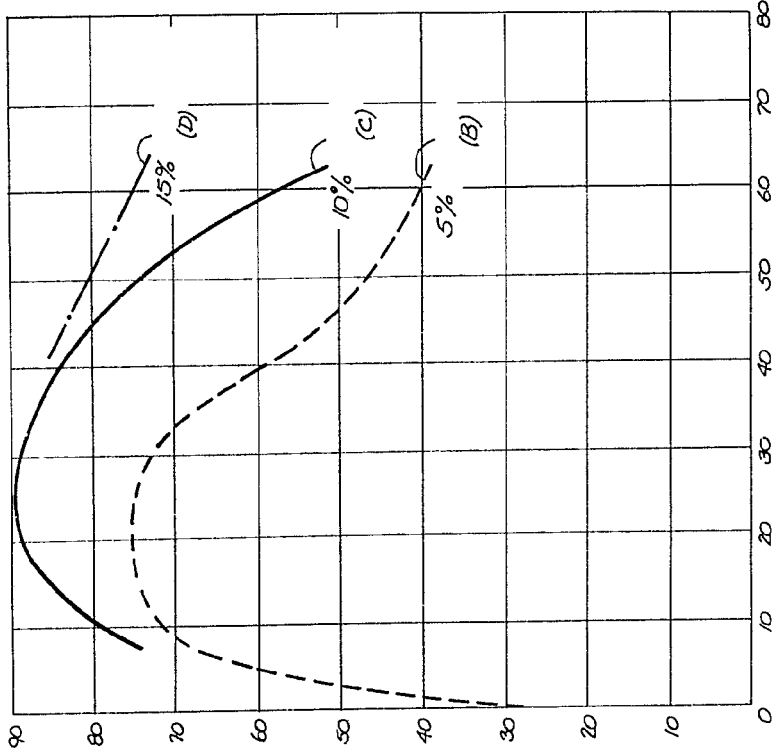
Madrid,

17 NOV. 1975

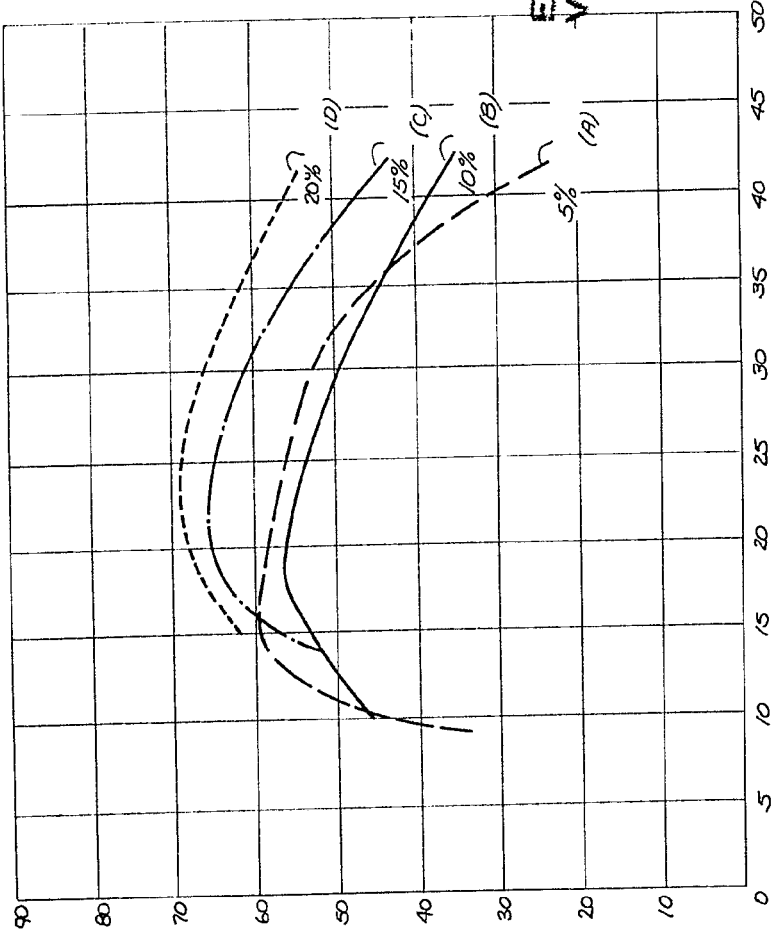
UNIROYAL LTD.

J. GONZÁLEZ AGUIRRE Y MORA  
D.º, F.º y C.º de la Gestión Económica





T. 9. 1.



T. 9. 2.

ESCALA VARIABLE

Madrid 27 NOV. 1975

Ingeniería de Edificación  
 D. Francisco L. G. G. G.  
 [Signature]

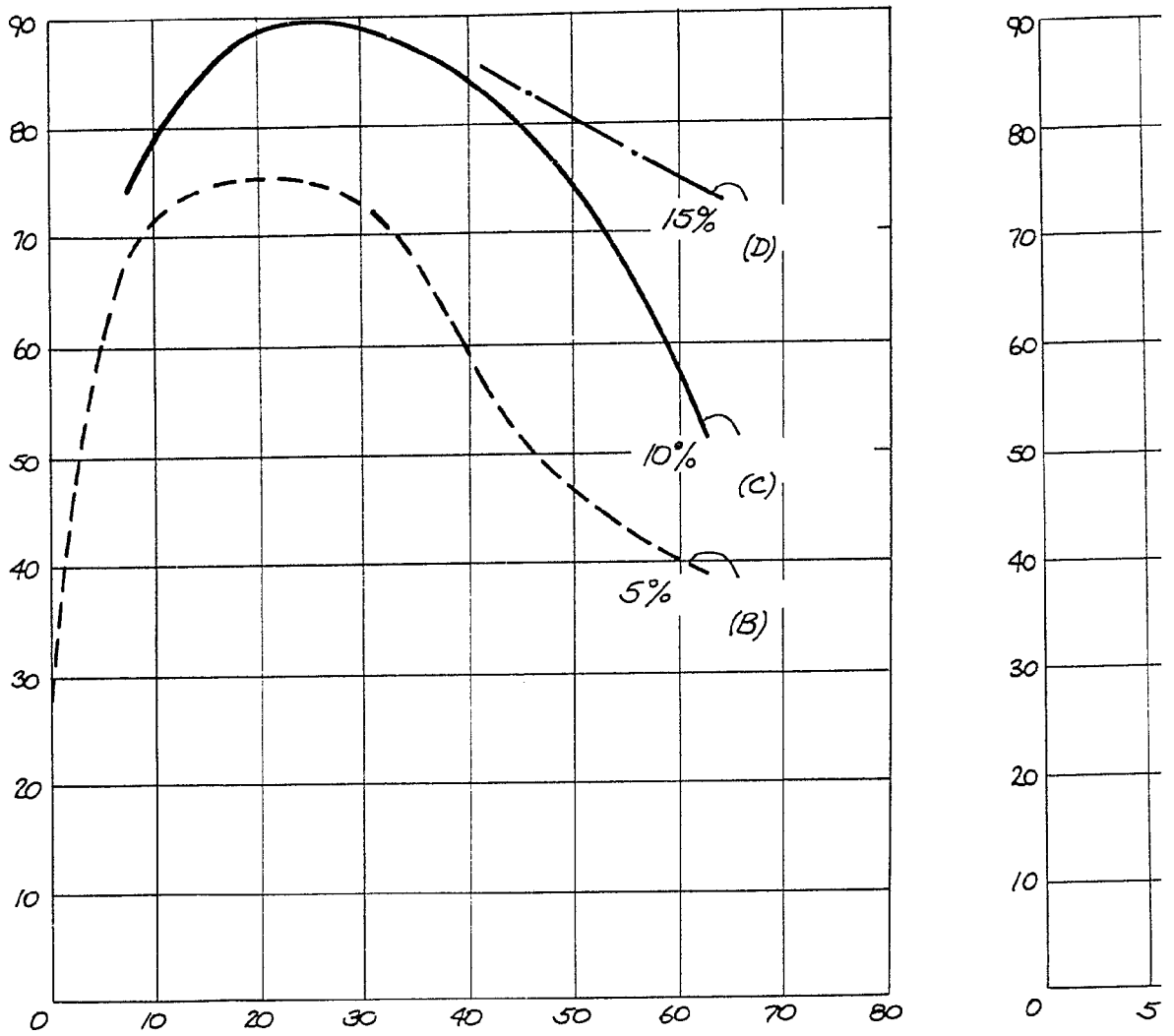
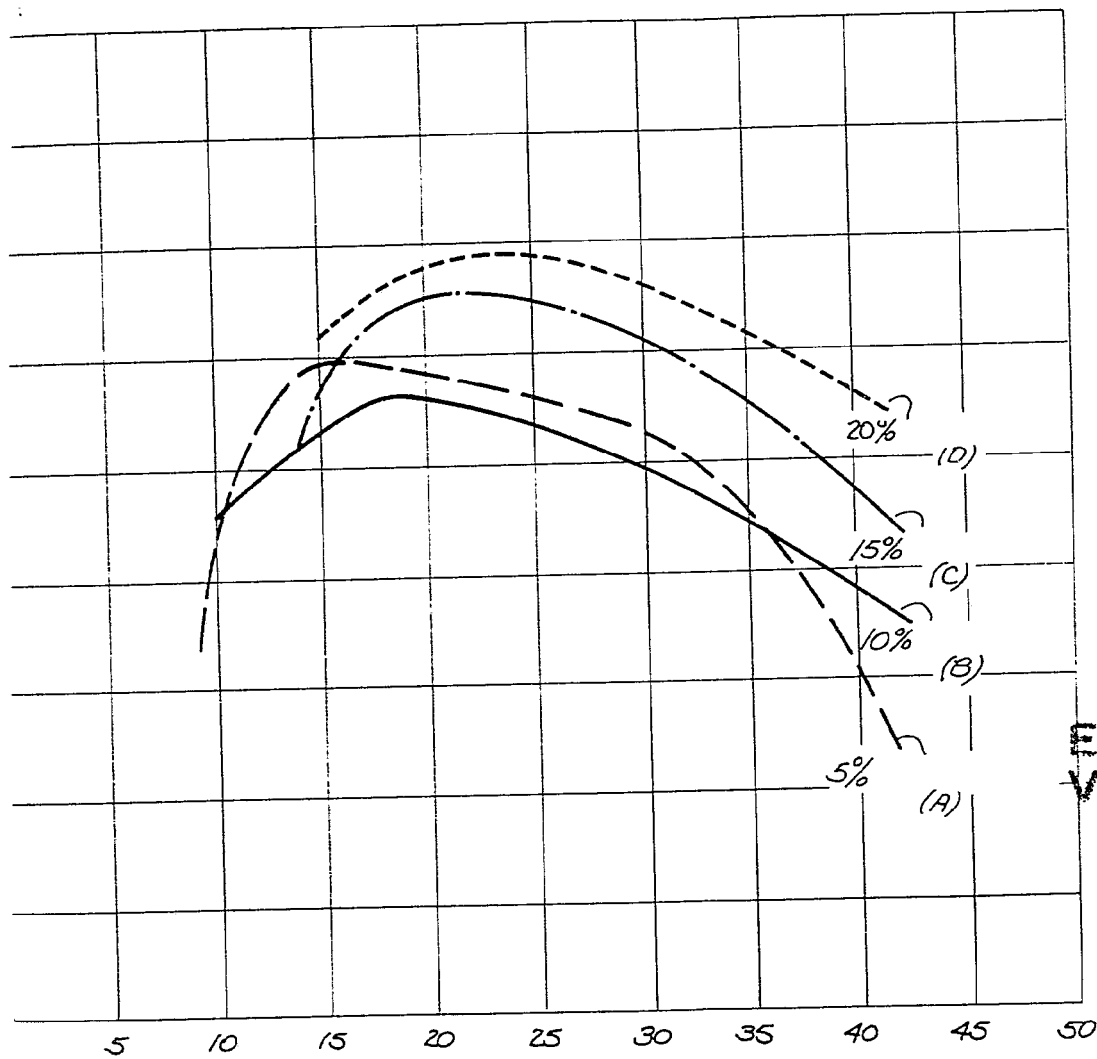


Fig. 1.



ESCALA  
VARIABLE

Fig. 2.

17 NOV. 1975

Madrid

L. GONZALEZ AGUIRRE Y CA  
Dip. Firmado: L. Goch Fortea