

- 5 OCT 1978

ES 11
21
22

NUMERO	458.199
FECHA DE PRESENTACION	26-4-77

A1



Concedida el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sentación de solicitud y según el con-
tenido de la Memoria adjunta.

ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
680.646	27-4-76	Estados Unidos
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08L	
54 TITULO DE LA INVENCION		
UN METODO PARA LA PREPARACION DE UNA ACRILAMIDA DE ALMIDON.		
71 SOLICITANTE (ES)		
A. E. STALEY MANUFACTURING COMPANY.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
2200 Eldorado Street - Decatur - Illinois 62525, Estados Unidos.		
72 INVENTOR (ES)		
Frank Verbanac, de nacionalidad estadounidense.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

RESUMEN DE LA INVENCION

1 Esta invención se refiere a acrilamidas de almidón que
contienen grupos acrilamida cologantes polimerizables. Las
propiedades hidrófilas o hidrófobas del almidón pueden ser
5 alteradas o modificadas por los grupos acrilamida o por el
tipo de la cadena de almidón. Las acrilamidas de almidón
pueden ser homopolimerizadas o copolimerizadas con otros
monómeros etilénicamente insaturados así como con otros
reactivos reticulantes para obtener artículos configurados
10 o revestimientos flexibles transparentes y resistentes al
agua. Los hidrolizados de acrilamida de almidón hidrófilos
se dispersan fácilmente en el agua a un elevado nivel de
sólidos para formar pastas de pequeña viscosidad que pue-
den ser utilizadas como vehículo para preparar revestimien-
15 tos a base de almidón, flexibles e insolubles en agua. Las
acrilamidas de almidón pueden ser preparadas por eterifica-
ción de un almidón con N-metilolacrilamidas en presencia
de un catalizador ácido y de un inhibidor de la polimeriza-
ción.

COMPENDIO DE LA INVENCION

20 Esta invención se refiere a acrilamidas de almidón, a
su preparación, a la polimerización de las acrilamidas de
almidón y a los polimerizados de acrilamida de almidón.

25 Los productos amiláceos modificados y no modificados
son ampliamente utilizados para diversas aplicaciones in-
dustriales y distintas de la alimentación. Tradicionalmen-
te se han utilizado para el apresto o el acabado de texti-
les y papeles, como adhesivos (v.g. cartones ondulados y
estratificados, gomas rehumedecedoras, papel para paredes,
30 etc), floculantes, ligantes (v.g. ligantes de los machos de

1 fundería), auxiliares para el estampado de tejidos, espesantes y otras muchas y diferentes aplicaciones industriales y no alimentarias.

5 En el revestimiento y en la manufactura de artículos configurados, actualmente se utilizan materiales poliméricos sintéticos que son fundamentalmente producidos a partir de materias primas petroquímicas. Los productos petroquímicos constituyen un recurso natural agotable. Dentro de los
10 últimos años, la demanda mundial de productos a base de petróleo ha afectado adversamente al precio de coste y a la disponibilidad de polímeros sintéticos. Los almidones son fácilmente asequibles y reponibles cada año. Las aplicaciones potenciales de los productos amiláceos aumentarían sustancialmente si fuera posible alterar o corregir ciertos defectos inherentes que hasta ahora han hecho que los productos de almidón no sean adecuados para aplicaciones de revestimiento y/o artículos configurados.

15 Los almidones son inherentemente inestables contra la degradación física, química, bacteriana y enzimática. El contenido de amilopectina y de amilosa de los almidones es variable. Los almidones céreos están constituidos especialmente por amilopectina con cantidades traza solamente de amilosa. El almidón de maíz y otros almidones convencionales como el de tapioca, patata, trigo, contienen típicamente de 16
20 a 24 % de amilosa (calculado sobre el peso seco de los sólidos), estando formado el resto por amilopectina. Las fracciones de amilosa están constituidas casi exclusivamente por amilosa mientras que ciertos almidones de maíz híbrido ricos en amilosa presentan un contenido del 40 al 70 % aproximadamente de amilosa.
25
30

1 El contenido de amilosa del almidón afecta a las pro-
piedades de formación de película, dispersabilidad en agua
y resistencia al agua de un almidón. Los almidones bajos en
amilosa son más fácilmente convertidos en pastas acuosas que
5 los almidones altos en amilosa. Los almidones bajos en ami-
losa son inaceptables como revestimientos estables permanen-
tes debido a su gran sensibilidad al agua (v.g. rápidamente
se hinchan y dispersan en agua). Los almidones altos en ami-
losa son difíciles de dispersar y mantener como dispersión
10 uniforme en los sistemas acuosos (v.g. generalmente requie-
ren una temperatura de 230°F (110°C) o más alta a presiones
superatmosféricas). Al enfriar (v.g. 200°F (93°C) o menos),
los almidones altos en amilosa fácilmente se reconvierten en
partículas de almidón no adhesivas e insolubles en agua. A
15 diferencia de los almidones bajos en amilosa, los artículos
preparados o recubiertos con almidones altos en amilosa pre-
sentan propiedades estructurales y de insensibilidad al agua
relativamente buenas.

20 Se ha dedicado un esfuerzo considerable de investiga-
ción para la puesta a punto de nuevas técnicas que permiti-
rían utilizar productos a base de almidón alto en amilosa co-
mo sustitutos de los polímeros sintéticos. Son representati-
vas de estas investigaciones las patentes estadounidenses
2.608.723 de Wolff y colaboradores, 2.902.336 de Hiemstra y
25 colaboradores, 2.729.565 de O'Brian y colaboradores, 2.973.243
de Kudera y 3.030.667 de Kunz; estas patentes básicamente
describen métodos para la preparación de objetos configura-
dos o revestimientos altos en amilosa, mediante técnicas de
colada en disolventes orgánicos. En la patente canadiense
30 n° 829.207 se describen extruídos configurados por combina-

1 ción de agua, un plastificante orgánico y almidones altos
en amilosa, mediante extrusión a temperaturas elevadas. In-
dependientemente de estas investigaciones, los almidones
5 altos en amilosa todavía se consideran en general como co-
mercialmente inadecuados para las aplicaciones de revesti-
miento y objetos configurados. Estos procedimientos general-
mente implican una manipulación física del almidón alto en
amilosa, sin alterar ni modificar los defectos inherentes a
10 la composición de la molécula de almidón. Además, las mani-
pulaciones y su incompatibilidad con la tecnología conven-
cional de revestimiento y construcción de artículos configu-
rados limitan gravemente su adaptación a los procesos comer-
ciales de manufactura.

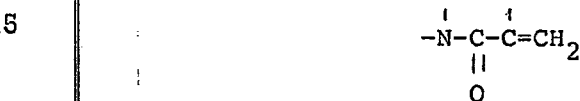
15 Alguna vez los alilalmidones parecieron potencialmen-
te útiles como revestimientos a base de almidón (v.g. véase
J.P. Radley, *Starch and Its Derivatives*, cuarta edición,
1968). Desgraciadamente, los sistemas de revestimiento a ba-
se de alilalmidón están plagados de dificultades tales como
20 falta de homogeneidad, fragilidad, inflexibilidad, mala re-
sistencia al agua y limitada solubilidad en los sistemas
disolventes orgánicos (v.g. véase *Polymerisation Studies
with Allyl Starch*, *Journal of Applied Polymer Science*, vol.
7, págs. 1403-1410, 1963, por Wilham y colaboradores). Los
25 polímeros de N-metilol-poliol hidrófobos y fotopolimeriza-
bles también han sido descritos por Rosenkranz y colabora-
dores en la patente estadounidense 3.936.428.

30 Un objeto de esta invención es proporcionar produc-
tos de almidón que contienen insaturación etilénica colgan-
te, reactiva y un método para su producción. El producto de
almidón debe ser adaptado para uso como reactivo de almidón

1 polimerizable o reticulable y debe tener utilidad como sustituto de los polímeros sintéticos.

5 Esta invención proporciona una acrilamida de almidón adecuada para uso en la preparación de polimerizados de almidón que contienen unidades de acrilamida de almidón periódicas e interpolimerizadas, estando constituida dicha acrilamida de almidón por una cadena de almidón y grupos acrilamida colgantes, contiguamente unidos a dicha cadena de almidón, caracterizándose dicho grupo colgante por con-
10 tener radicales $\begin{array}{c} | \quad | \\ -N-C-C=CH_2 \\ || \\ O \end{array}$ terminales.

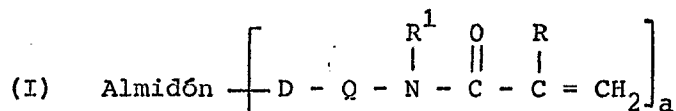
Por lo tanto, esta invención se refiere a acrilamidas de almidón caracterizadas en general por sus radicales colgantes y terminales



que, si se desea, pueden ser convertidas después en productos útiles por procesos convencionales de derivatización etilénicamente insaturada, polimerizadas consigo mismas o
20 con otros monómeros y polímeros etilénicamente insaturados, reticuladas por sí solas o con otros agentes reticulantes convencionales. Los grupos acrilamido de estos almidones son susceptibles de experimentar una polimerización más homogénea y controlable que la de los alilalmidones convencionales. El alto grado de reactividad del radical acrilamido hace que estos nuevos productos de almidón sean especialmente adecuados para uso en aplicaciones de revestimiento. La hidrofobicidad o hidrofiliidad de las acrilamidas de almidón puede ser adecuadamente regulada por la composición de
25 la cadena de almidón o de los sustituyentes acrilamido. Pue-
30

1 den obtenerse acrilamidoalmidones dispersables en agua por
derivatización de una cadena de almidón hidrófilo con gru-
pos acrilamido que retienen el carácter hidrófilo global del
mismo. Inversamente, también pueden prepararse acrilamidas
5 de almidón hidrófobo por derivatización de un almidón con
una acrilamida hidrófoba o por reacción de una acrilamida
con un almidón derivatizado hidrófobo (v.g. cianoetilalmi-
dón). De acuerdo con el uso final deseado, el grado de sus-
titución (G.S.) de los grupos acrilamido colgantes en el
10 almidón puede variar considerablemente, por ejemplo un pro-
medio de un grupo colgante por cada 2000 unidades de gluco-
sa de almidón (es decir, 0,0005 G.S.) hasta un almidón con
un G.S. de acrilamida de 2 o más (es decir, un promedio de
dos o más sustituyentes acrilamido por unidad de glucosa de
15 almidón).

Las acrilamidas de almidón polimerizables ilustra-
tivas pueden ser representadas por la fórmula estructural I:



20 donde "almidón" representa una cadena de almidón, R^1 es un
átomo de hidrógeno o un grupo monoorgánico unido directamen-
te al átomo de nitrógeno por enlace monovalente, R es un
átomo de hidrógeno o un grupo monoorgánico unido al átomo
de carbono alfa del grupo etilénicamente insaturado del radi-
25 cal acrilamido por un enlace monovalente, Q es un grupo orgá-
nico que une mediante un enlace divalente el grupo D con el
grupo acrilamido; D es azufre u oxígeno que une el grupo Q
a la cadena de almidón y "a" representa el número de susti-
tuyentes acrilamido por unidad de hidroglicosa de dicha
30 molécula de almidón (frecuentemente denominado grado de sus-

1 titución o G.S.).

5 En la fórmula I, Q puede ser un grupo orgánico diva-
lente que une el radical acrilamido a la cadena de almidón
(v.g. enlazado a D y a los átomos de nitrógeno del grupo
acrilamido a través de átomos de carbono). El átomo de oxíge-
no o azufre del almidón y el átomo de nitrógeno del grupo
acrilamido pueden estar directamente unidos entre sí a tra-
vés de un sólo átomo de carbono o a través de un grupo orgá-
nico constituido por una multiplicidad de átomos de carbono,
10 estando los grupos almidón-D y $-N-C-C=CH_2$ del acrilamido-

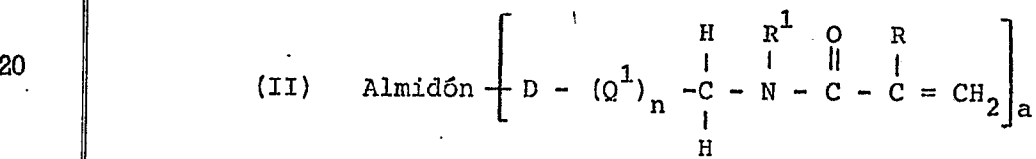


almidón unidos divalentemente por átomos de carbono Q dife-
rentes. El grupo -Q- puede estar constituido por grupos ali-
fáticos lineales o ramificados, sustituidos o no sustitui-
15 dos (v.g. alquileno), grupos arileno sustituidos o no susti-
tuídos (v.g. naftaleno o fenileno) así como grupos orgánicos
divalentes que contienen enlaces de carbono a no carbono
(v.g. organoéteres y tioéteres, sulfonilo, N-metilen-aminas
secundarias y terciarias como el radical $-CH_2-N(H)-Q-$). La
20 cadena que une el grupo Q puede contener grupos carbonilo,
carbonilhidroxi, tiocarbonilo, etc, así como sustituyentes
monovalentes como hidroxi, halógeno (v.g. Br, F, Cl o I),
alquilo, arilo, hidroxialquilo, hidroxiarilo, alcoxi, aril-
oxi, carboxialquilo, carboxiarilo, amino, combinaciones de
25 los mismos y similares. Ventajosamente, el grupo orgánico di-
valente Q contiene menos de 10 átomos de carbono y preferi-
blemente no más de 7 átomos de carbono.

30 En la fórmula I, R y R¹ pueden ser hidrógeno o un sus-
tituyente monoorgánico. El grupo monoorgánico R y R¹ pueden
contener grupos éster, éter, carboxílico, ácido orgánico,

1 alcohol, hidrocarbilo (v.g. alquilo, arilo o fenilo) así
como grupos orgánicos divalentes que contienen uniones de
carbono a no carbono (v.g. oxi, sulfonilo, tio o carbonilo,
5 como se ha mencionado anteriormente al tratar de Q). Ventajosamente, R es H o un grupo monoorgánico sustituido o no sustituido conteniendo menos de 8 átomos de carbono, tal como alquilo inferior o fenilo. Los grupos monoorgánicos sustituidos ilustrativos son grupos haloalquilo y fenilo, alcoxi, arilo, fenoxi, fenol y alcanol y correspondientemente tiol, alcanico, tolilo, benzofilo, carboxi, sulfoalquilo, sulfofenilo, combinaciones de los mismos y similares. En las
10 realizaciones preferidas de esta invención, R y R¹ son cada uno de ellos un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 5 átomos de carbono (preferiblemente metilo) y "a" tiene un valor de 0,001 como mínimo.

15 En las realizaciones preferidas de esta invención, se proporcionan acrilamidas de almidón representadas por la fórmula:



25 D es el definido anteriormente (preferiblemente oxi), Q¹ representa un grupo orgánico divalente tal como Q definido anteriormente, "a" representa el grado de sustitución, R y R¹ son grupos monovalentes como los aquí definidos y "n" es 0 o 1.

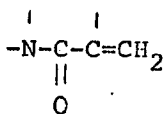
30 Las acrilamidas de almidón descritas por la fórmula II pueden ser preparadas por reacción de un almidón o de un derivado de almidón que contenga el radical reactivo -Q¹- apropiado (si está presente) con el reactivo acrilamídico

1 apropiado. Las acrilamidas de almidón que no contienen el radical $-Q^1-$ (es decir, n es 0) se preparan típicamente por
reacción del almidón con el reactivo N-hidroximetil-acril-
amídico apropiado. Las acrilamidas de almidón que contienen
5 el radical $-Q^1-$ se preparan típicamente derivatizando inicialmente el almidón de manera que contenga un sustituyente
 Q^1 con un átomo de hidrógeno activo y después haciendo reaccionar el almidón Q^1 -derivatizado con una acrilamida que contenga un grupo N-metilol (v.g. eterificación). Por ejemplo,
10 la eterificación de un almidón hidroxialquilado como el éter de hidroxipropilalmidón o su correspondiente éter de óxido de polipropileno con N-metilolacrilamida proporciona una
acrilamida de almidón con un radical Q^1 que puede ser representado por la fórmula $-(CH_2-C(CH_3)H-O)_{n_1}-CH_2C(CH_3)H-O-$, donde
15 de n_1 representa el número de unidades periódicas de óxido de propileno (v.g. para el éter de hidroxipropilalmidón, n_1 debe ser 0 siendo Q^1 $-CH(CH_3)CH_2O-$). El radical Q^1 para el éter hidroxietílico y sus correspondientes óxidos de polietileno así como de otros éteres de almidón y óxido de
20 polialquileno no ramificados puede ser descritos por la fórmula $-{(CH_2)_{n_1}-O}_{n_2}-(CH_2)_{n_1}-O$, donde n_1 es un número entero con un valor de 2 como mínimo y n_2 representa el número de unidades óxido de alquileno-almidón repetidas (v.g., para el éter hidroxietílico de almidón n_2 debe ser 0 y n_1 debe ser 2). Mediante la selección apropiada de los derivados
25 de almidón conteniendo diferentes sustituyentes Q^1 con un átomo de hidrógeno reactivo, pueden prepararse acrilamidas de almidón que contienen diferentes grupos ligantes Q^1 a través de la reacción con N-metilolacrilamida.

30 La cadena de almidón descrita en las fórmulas I y II

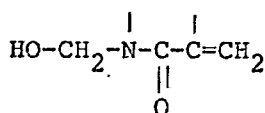
1 representa almidones modificados o no modificados, obtenidos
a partir de diversas fuentes como cereales, leguminosas o
tubérculos. Son ilustrativas de las fuentes de almidón la
5 tapioca, el maíz, los almidones altos en amilosa (v.g. maíz
o guisante), batata, maíz céreo, caña, arrurrúz, trigo, sorgo,
sorgo céreo, arroz céreo, soja, arroz, guisantes, fracciones
de amilopectina, fracciones de amilosa, combinaciones de los
mismos y similares. Los almidones típicamente modificados
10 incluyen los ésteres, éteres, derivados de almidón catióni-
cos, no iónicos o aniónicos, inhibidos o reticulados, hidro-
lizados de almidón diluídos tales como dextrinas y maltodex-
trinas (v.g. con un G.E. inferior a 20 aproximadamente), almi-
dones pregelificados, mezclas de los mismos y similares. Las
15 cadenas de almidón químicamente modificado son especialmente
útiles cuando se desea modificarlas de nuevo o comunicar
otras funcionalidades a la acrilamida de almidón. Puede obte-
nerse un producto más uniforme y un nivel más alto de susti-
tución con reactivos amiláceos no birrefringentes (v.g. almi-
20 dón no granulado o gelatinizado). Estos almidones no birre-
fringentes pueden ser preparados adecuadamente por técnicas
convencionales de adelgazamiento, pregelificación, derivati-
zación química, etc.

25 Esta invención también proporciona un método para la
preparación de una acrilamida de almidón que contiene radica-
les terminales



30 cuyo método consiste en hacer reaccionar un almidón que con-
tiene átomos de hidrógeno reactivo con un reactivo N-metiló-
lico que contiene un grupo

1



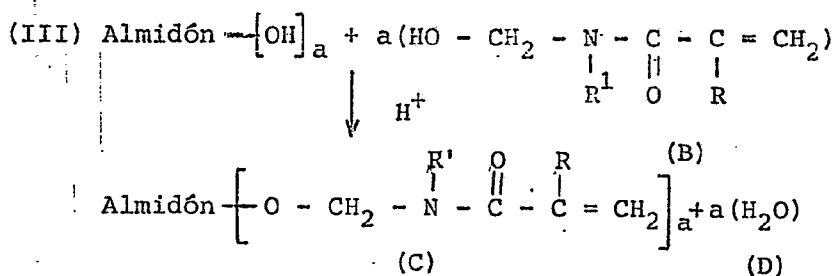
5

efectuándose la reacción en presencia de un inhibidor de la polimerización, en cantidad suficiente para inhibir la polimerización de la acrilamida de almidón.

10

Las acrilamidas de almidón ilustrativas descritas en la fórmula II pueden ser preparadas por reacción de N-metilolacrilamidas con almidón, en presencia de catalizador ácido o generador de ácido y un inhibidor de la polimerización, de acuerdo con la siguiente ecuación de eterificación III:

15



20

25

30

donde $-(\text{OH})_a$ en el reactivo A representa los grupos hidroxilo del almidón reactivo que son eterificados con el reactivo N-metilolacrilamida (B), R y R^1 son grupos monoorgánicos o hidrógeno como se ha definido anteriormente, "a" en el reactivo B representa los moles de N-metilolacrilamida que han reaccionado con el almidón para formar acrilamida de almidón (C) que contiene un grado de derivatización de acrilamida igual a "a" y H^+ representa un catalizador de la eterificación, ácido o generador de ácido. La reacción III anterior con N-metilolacrilamida también puede ser utilizada para preparar un producto de reacción de almidón-acrilamida (C) donde Q, ilustrado en la fórmula I, contiene un grupo alquilenoxi o arilenoxi, por reacción de los correspondientes éteres hidroxiarílicos o hidroxialquílicos de almidón (v.g. éteres

1 hidroxipropil- e hidroxietil-almidón) y N-metilolacrilamida
donde R^1 y R son los definidos anteriormente. Las acrilami-
das sustituidas que contienen un grupo N-metilol reactivo
5 unido a los átomos de nitrógeno acrilamídicos por intermedio
de los grupos orgánicos Q divalentes y los almidones que con-
tienen sustituyentes acrilamido catiónicos, aniónicos o ióni-
cos, también pueden ser preparados por eterificación de un
almidón con la N-metilolacrilamida apropiada (v.g. 2-N-meti-
10 lolacrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico, un haluro de
N-metilolacrilamido-amonio cuaternario como cloruro de 3-(N-
metilolacrilamido)-3-metil-butil-trimetil-amonio, etc).

Los grupos R, R^1 y Q y el grado de derivatización
con ellos (es decir, "a") ejercen un pronunciado efecto so-
bre el carácter y los atributos funcionales del producto de
15 reacción acrilamídico. Los sustituyentes R^1 representativos
son hidrógeno, N-arilol; las N-alquilaminas y N-arilaminas;
N-sustituyentes orgánicos catiónicos, aniónicos o iónicos
tales como N-metil-, N-etil-, N-isopropil-, N-n-butil-,
N-isobutil-, N-n-dodecil-, N-n-octadecil-, N-ciclohexil-,
20 N-fenil-, N-(2-hidroxil-1,1-dimetilpropil)-, N-p-hidroxiben-
cil-, N-(3-hidroxibutil)-, N-(4-hidroxil-3,5-dimetilbencil)-,
N-(3-hidroxil-1,1-dimetilbutil)-, N-(2-hidroxil-1,1-dimetil-
etil)-, N-(2-hidroxietil)-, N-(5-hidroxil-1-naftil)-, combina-
ciones de los mismos y similares. Similar a R^1 , el grupo R
25 puede contener sustituyentes orgánicos monovalentes o hidró-
geno. Son reactivos acrilamídicos ilustrativos las N-metilol-
y N-metiltio-acrilamidas como N-(hidroximetil)acrilamida,
N-(hidroximetil)-N-((1-hidroximetil)propil)acrilamida, N-(hi-
droximetil)-2-alquilacrilamidas (v.g. N-(hidroximetil)-2-(me-
30 tilheptil)acrilamida, N-((1-hidroximetil)-1-nonil)-2-metil-

1 acrilamida, N-(1-hidroximetil)-2-metilacrilamida y N-(hidro-
ximetil)-2-propilacrilamida), N-(mercaptometil)acrilamida,
N-metilol-N-isopropilacrilamida, cloruro de 3-N-(metilol-
5 acrilamido)-3-metil-butyl-trimetil-amonio (catiónico), 2-N-
metilolacrilamido-2-metilpropanosulfonato sódico (aniónico
-CH₂=C(H)C(=O)N(CH₂OH)C{(CH₃)₂}CH₂SO₃⁻Na⁺), combinaciones
de los mismos y similares.

10 La reacción III se lleva a cabo adecuadamente en pre-
sencia de catalizadores ácidos o generadores de ácido, cono-
cidos, de potencia suficiente para catalizar la reacción de
condensación. Entre los catalizadores ilustrativos se encuen-
tran los ácidos cítrico y tartárico, las sales amónicas como
los cloruros y fosfatos de amonio, el fosfato ácido monoamó-
nico y el cloruro de cinc. En general, los catalizadores áci-
15 dos o generadores de ácido permiten que la reacción de con-
densación transcurra dentro de amplios límites de temperatura
(v.g. desde la temperatura de licuefacción del sistema disol-
vente hasta por debajo de la temperatura de descomposición
de los reactivos). A las temperaturas de reacción más bajas
20 (v.g. 40°C o menos), la velocidad de reacción es pequeña y,
por consiguiente, típicamente se emplean temperaturas de reac-
ción superiores a 50°C. Es ventajoso llevar a cabo la reac-
ción de condensación a temperaturas comprendidas entre 75 y
150°C aproximadamente. A temperaturas de 100 a 125°C aproxi-
25 madamente (el intervalo preferido), puede conseguirse típicamente un grado de sustitución por acrilamida comprendido entre 0,03 y 0,1 aproximadamente, dentro de un tiempo de reacción de unos 5 a 15 minutos.

30 La polimerización prematura de la acrilamida o de la
acrilamida de almidón puede ser eficazmente evitada efectuan-

1 do la reacción de condensación en presencia de un inhibidor
de la polimerización, en cantidad suficiente para inhibir
eficazmente la polimerización. Son inhibidores de polimeri-
zación ilustrativos conocidos, que normalmente se emplean en
5 cantidades traza, la hidroquinona y sus derivados (v.g. 2,5-
di-t-butil-, 9,10-fenantio-, 1,4-nafto-, éter monoetílico
de 2,5-dihidroxí-1,4-benzo-quinona), 2,4-dinitro-, cloro- y
tri-nitrobenzono, catecol, p-hidroxi-difenilamina, N,N¹-dife-
nilfenilendiamina, N-fenil-β-naftilamina y combinaciones de
10 los mismos. Se prefieren los inhibidores de la polimeriza-
ción solubles en agua (v.g. hidroquinona).

Las acrilamidas de almidón pueden prepararse en so-
lución, suspensión, por vía seca, semisecca o por otros pro-
cesos de condensación apropiados. Para preparar una acrilami-
15 da de almidón con un grado de sustitución de 0,03 o más
alto, es conveniente dispersar uniformemente la acrilamida,
el catalizador ácido o generador de ácido y el inhibidor de
la polimerización en el seno del almidón reactivo. La disper-
sión uniforme del reactivo N-metilolacrilamídico, del cata-
20 lizador y del inhibidor de la polimerización en el seno del
almidón pueden conseguirse eficazmente formando inicialmente
una papilla de almidón o tratando el almidón con un medio
dispersante absorbible (v.g. agua) en el que la acrilamida,
el catalizador y el inhibidor de la polimerización sean so-
25 lubles o adquieran una forma móvil y después embebiendo o
absorbiendo el dispersante y sus solutos en los gránulos de
almidón.

Si se desea, las acrilamidas de almidón pueden ser
preparadas mediante procesos de condensación en estado fun-
30 dido, en solución o en suspensión (v.g. eterificación), don-

1 de los medios pueden servir simplemente para controlar la
temperatura de reacción o como medios disolventes de las sus-
tancias reaccionantes, del inhibidor de la polimerización y
del sistema catalítico. Los medios de condensación o eteri-
5 ficación más adecuados dependen en gran parte del carácter
de los reactivos y del producto final deseado. Los reactivos
pueden ser solubles, insolubles, parcial o selectivamente so-
lubles en los medios dispersantes líquidos de eterificación.
Por ejemplo, los reactivos, el inhibidor de la polimeriza-
10 ción y el catalizador pueden ser dispersados uniformemente
en el seno del almidón y después eterificados en un medio lí-
quido en el que los componentes eterificantes son insolubles.
Inversamente, los componentes eterificantes esenciales pue-
den ser solubles o completamente dispersables en el medio
15 de eterificación líquido y pueden ser eterificados en él.

Equilibrando apropiadamente el almidón y la acril-
amida reaccionante al grado deseado de sustitución de acril-
amida (v.g. véase la Ecuación III), la reacción puede ser
llevada a cabo de manera que se obtenga un producto de reac-
20 ción crudo que contiene una alta proporción de sólidos de
acrilamida de almidón con una proporción relativamente baja
de sustancias que no han reaccionado, catalizador e inhibi-
dor de la polimerización como contaminantes (v.g. menos del
15 % del peso total del sólido seco). Para ciertas aplica-
25 ciones (v.g. adhesivos), es útil el producto de reacción
crudo o los sólidos crudos de la reacción (v.g. el residuo
obtenido por evaporación del líquido). Sin embargo, general-
mente es conveniente obtener un producto de acrilamida de
almidón refinado, esencialmente exento de las impurezas del
30 medio de reacción (v.g. menos del 5 % en peso). Las condicio

1 nes empleadas en la preparación de la acrilamida de almidón afectan a la facilidad de conversión de dicha acrilamida de almidón en un producto refinado.

5 Muchos productos de almidón comerciales (v.g. los almidones bajos en amilosa y los almidones dispersables en agua fría) absorben una gran cantidad de agua antes de convertirse en una pasta de almidón. Los almidones altos en amilosa y los almidones inhibidos también absorben agua bajo ciertas condiciones. El catalizador, el inhibidor de la polimerización y las acrilamidas reaccionantes aquí empleadas son preferiblemente solubles en agua o convertibles en una forma dispersable en agua. Puede utilizarse eficazmente el agua 10 sólo o en combinación con otro dispersante dispersable en agua como medio de dispersar uniformemente los reactivos etericantes en el seno de la masa de almidón para las reacciones en solución, suspensión, en seco o en semiseco. 15

Las características del almidón reaccionante ejercen un pronunciado efecto sobre las condiciones de reacción más adecuadas, especialmente cuando se desea obtener un producto refinado de acrilamida de almidón. El contenido de amilosa del almidón afecta típicamente a la formación de pasta del almidón durante su eterificación. Los almidones altos en amilosa (v.g. almidones que contienen más del 50 % de amilosa) requieren característicamente presiones y temperaturas elevadas (v.g. cocción a 230°F (110°C) o más, bajo vapor a presión) para formar una pasta. Cuando se enfría, 20 (v.g. por debajo de 100°C), el almidón alto en amilosa en forma de pasta típicamente se retrograda a partículas de almidón insolubles y fácilmente recuperables. Ciertos almidones 25 bajos en amilosa modificados y no modificados conservan su 30

1 carácter granular en agua en exceso a temperaturas inferiores
a su punto de gelificación (v.g. entre 50 y 70°C), pero se
convierten en pastas de almidón cuando se calientan por enci-
5 ma de su temperatura de gelificación. Por el contrario, cier-
tos almidones pregelificados o almidones granulados modifica-
dos que se hinchan en agua fría (v.g. almidones hidroxipropi-
lados como los descritos en las patentes estadounidenses
3.705.891 y 3.725.386) absorben fácilmente el agua y se hin-
chan a temperaturas muy inferiores a 120°F (49°C) y frecuen-
10 temente inferiores a 75°F (24°C) (v.g. 45 a 75°F o 7 a 24°C)

El empastamiento del almidón en medios acuosos crea
dificultades de recuperación y refinado. Las técnicas con-
vencionales utilizadas para evitar el empastamiento del almi-
15 dón pueden ser utilizadas para este fin (v.g. condiciones
apropiadas de mezclado o eterificación). Las características
de empastamiento del almidón pueden ser modificadas o contro-
ladas mediante temperaturas apropiadas de mezclado y reac-
ción (v.g. por debajo del punto de gelificación del almidón)
regulación apropiada de la relación de sólidos secos del
20 almidón a agua (v.g. suficiente para permitir que el agua,
el catalizador, la acrilamida y el inhibidor de la polime-
rización sean adsorbidos en el almidón pero insuficiente
para producir la gelificación del almidón), intervalo de
25 tiempo de la dispersión acuosa, inclusión de inhibidores del
hinchamiento del almidón, combinaciones de estos métodos y
similares. Ciertos inhibidores conocidos del hinchamiento
del almidón (v.g. cloruro sódico y potásico, sulfato sódico
e isopropanol) suprimen el hinchamiento y el empastamiento
y pueden ser utilizados para evitar que los almidones de po-
30 ca tendencia al empastamiento se conviertan en una forma pas

1 tosa. Debido a las elevadas características de empastamiento y retrogradación de los almidones altos en amilosa, estos últimos generalmente no presentan dificultades de empastamiento.

5 Para conseguir un producto homogéneo de acrilamida de almidón, es necesaria una distribución uniforme de los reactivos no amiláceos esenciales en el seno del almidón reaccionante. La distribución uniforme de los reactivos no amiláceos en el seno del almidón reaccionante puede conseguirse adecuadamente suspendiendo el almidón en un medio dispersante adecuado que contenga los reactivos esenciales de la reacción y dispersando homogéneamente estos reactivos en la masa de almidón. Una vez conseguida la homogeneidad, ya no es necesaria la presencia del dispersante (v.g. agua) para completar la reacción.

15 El dispersante más adecuado para homogeneizar los reactivos de la reacción depende en gran parte de las propiedades hidrófilas o hidrófobas del almidón y de la acrilamida reaccionantes. Los sistemas acuosos son generalmente adecuados para dispersar uniformemente las sustancias reaccionantes cuando están implicados en la reacción almidones hidrófilos y/o acrilamidas hidrófilas. Las sustancias reaccionantes que implican reactivos hidrófobos e hidrófilos son más fácilmente convertidas en una masa de reacción homogénea por combinación con agua y un dispersante orgánico miscible con agua (v.g. alcoholes, glicerol o cetonas), en cuyo seno el reactivo hidrófobo se dispersa o disuelve. Para facilitar la dispersión uniforme de los reactivos hidrófobos y retardar el hinchamiento del almidón, pueden utilizarse ciertos dispersantes orgánicos (conocidos por inhibir el hinchamien-

20

25

30

1 to del almidón y facilitar la dispersión uniforme de las
sustancias hidrófobas en sistemas acuosos) como isopropanol,
alcohol t-butílico, glicerol y agentes tensoactivos o emul-
5 gentes convencionales. Los dispersantes lipófilos o hidrófo-
bos convencionales se utilizan típicamente para dispersar
uniformemente a las sustancias reaccionantes hidrófobas.

Debido a las dificultades de refinado y recuperación,
es ventajoso preparar la acrilamida de almidón aquí descri-
10 ta en condiciones de reacción secas (v.g. alrededor del 10 %
de agua o menos) o semisecas (como mínimo 25 % de agua) o en
suspensión. La reacción en seco transcurre más rápidamente
hasta su terminación. Un método especialmente eficaz de pre-
paración de un producto sólido seco o semiseco consiste en
15 dispersar uniformemente el catalizador ácido o generador de
ácido, el inhibidor de la polimerización y la acrilamida en
una suspensión acuosa de almidón o tratar el almidón con di-
cha mezcla. Después de que el catalizador, el inhibidor y la
acrilamida han sido absorbidos o uniformemente dispersados
20 en el seno del almidón reaccionante, el agua se volatiliza
de la masa (preferiblemente mediante técnicas de secado rá-
pido tales como secado a vacío, en tambor o por atomización)
para obtener un almidón reaccionante seco o semiseco que con-
tiene uniformemente dispersados u ocluidos dentro de su es-
25 tructura sólida la acrilamida, el catalizador y el inhibidor
de la polimerización. La masa de almidón seca o semiseca re-
sultante puede ser convertida directamente en la acrilamida
de almidón deseada manteniéndola a una temperatura y durante
un periodo de tiempo suficiente para permitir que la reacción
30 de eterificación transcurra hasta el grado de sustitución
deseado. Como reactor en seco pueden emplearse los dispositi-

1 vos mezcladores térmicos convencionales de alto grado de ci-
zallamiento (v.g. votators, extruidoras o mezcladores Ban-
bury). El grado de derivatización depende del tiempo y de
5 la temperatura de reacción. La reacción transcurre muy len-
tamente por debajo de 50°C y más rápidamente entre 75 y 150°C.
Típicamente, la reacción de derivatización puede ser comple-
tada dentro de un periodo de 1 hora aproximadamente, a una
temperatura de 100 a 125°C. Si se desea, la temperatura de
reacción y el intervalo de tiempo pueden ser utilizados para
10 controlar el nivel de derivatización con acrilamida (v.g. ca-
lentar durante el intervalo de tiempo prescrito para llegar
al grado de sustitución deseado e inmediatamente enfriar pa-
ra interrumpir eficazmente la reacción).

15 El producto de reacción seco y crudo puede ser utili-
zado directamente como material de revestimiento amiláceo o
refinado para formar un producto de acrilamida de almidón
esencialmente exento de las impurezas subproducto. Estas últi-
mas (v.g. catalizador ácido, inhibidor de la polimerización
o N-metilolacrilamida) pueden ser eficazmente eliminadas vol-
20 viendo a suspender el producto de reacción seco en agua o en
otro dispersante adecuado para extraer los subproductos que
contiene. La acrilamida de almidón sólida resultante puede
ser separada después de la solución acuosa de subproductos
(v.g. por filtración o centrifugación) y lavada adecuadamen-
25 te hasta quedar esencialmente libre de los subproductos inde-
seables. Los productos de reacción del almidón que contienen
menos del 1 % en peso de acrilamida que no ha reaccionado,
catalizador e inhibidor de la polimerización (preferiblemente
30 menos del 0,1 %) pueden ser obtenidos convenientemente me-
diante el proceso de reacción en seco.

1

Las acrilamidas de almidón pueden ser producidas "a medida" para servir a una multitud de aplicaciones finales hasta ahora no factibles con los productos amiláceos convencionales. Las propiedades hidrófilas e hidrófobas de la acrilamida de almidón pueden ser modificadas mediante derivatización apropiada o mediante la longitud de la cadena del almidón. Los grupos acrilamido colgantes constituyen un medio de reestructurar el esqueleto del almidón formando un producto de alto peso molecular. Los radicales acrilamido son adecuados para la conversión en productos amiláceos reticulados o copolimerizados que poseen propiedades atípicas del almidón. Las formulaciones de reticulación o copolimerización y las condiciones de procesado típicamente utilizadas en el curado o copolimerización de las acrilamidas pueden ser utilizadas para convertir las acrilamidas de almidón en sólidos amiláceos insensibles al agua.

5

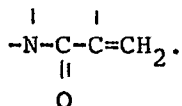
10

15

20

Esta invención proporciona además un método de preparación de un derivado de almidón polimerizado, que consiste en interpolimerizar una acrilamida de almidón en presencia de un iniciador de la polimerización, donde la acrilamida de almidón comprende una cadena de almidón y grupos acrilamido colgantes contiguamente enlazados a dicha cadena, conteniendo dichos grupos colgantes un radical terminal

25



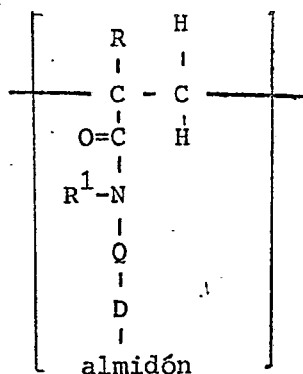
30

La acrilamida de almidón puede funcionar como un almidón empastado a baja temperatura en sistemas acuosos con la característica adicional y atípica del almidón de poder convertirse en productos a base de almidón insensibles al agua. Los atributos superiores de estas acrilamidas de almidón es-

1 tán bien ilustrados por su funcionalidad en la preparación
de substratos recubiertos. Las interesantes propiedades de
aplicación de revestimientos acuosos tales como gran propor-
ción de sólidos de almidón, uniformidad de mojado y adheren-
5 cia a un substrato, estabilidad de la viscosidad de la pasta,
estabilidad de la dispersión acuosa contra la separación
y la sinéresis y baja viscosidad pueden ser inicialmente re-
tenidos durante las fases de formulación y aplicación de la
operación de recubrimiento. La hidrólisis de la cadena de
10 almidón no impide la función de recubrimiento debido a que
las acrilamidas de almidón pueden ser convertidas en un sólido
resistente, flexible e insensible al agua por técnicas
de curado o polimerización. Los radicales acrilamido colgan-
tes constituyen un medio de reestructurar las cadenas de almi-
15 dón utilizadas en un producto de almidón insoluble, de eleva-
do peso molecular. Por ejemplo, las acrilamidas de almidón
con una cadena de almidón comparable a un hidrolizado de un
G.E. comprendido aproximadamente entre 0,25 y 32 (v.g. almi-
dones ligeramente ácidos o adelgazados enzimáticamente, dex-
20 trinas o maltodextrinas) pueden ser eficazmente utilizadas
en la aplicación de un recubrimiento acuoso a proporciones
de sólidos del almidón que oscilan aproximadamente entre
150 y 1900 partes por cada 100 partes en peso de agua, permaneciendo al mismo tiempo en forma de pasta de almidón de baja
viscosidad (v.g. de 1 a 7000 cps, viscosidad Brookfield, bu-
25 sillo n° 4 a 20°C).

30 En comparación con los almidones etilénicamente insa-
turados convencionales, las acrilamidas de almidón de esta
invención presentan propiedades superiores de polimerización
y del polimerizado. El radical yuxtapuesto $\cdot\text{N}-\overset{\text{I}}{\text{C}}-$ y el grupo

1 colgante etilénicamente insaturado activa la reactividad
del doble enlace en presencia de sistemas iniciadores de
radicales libres. A diferencia de los alilalmidones y de
5 otros almidones insaturados similares, los acrilamidoalmido-
nes dispersables en agua de esta invención son en general
suficientemente estables a la intrapolimerización e inter-
10 polimerización y pueden ser convenientemente almacenados a
la temperatura ambiente normal. En condiciones de polimeri-
zación iniciada por radicales libres (v.g. inducción térmica
o irradiación), las acrilamidas de almidón se interpoli-
merizan formando interpolimerizados de almidón que contienen
unidades interpolimerizadas periódicas representadas por la
siguiente estructura:



25 donde R, R¹, Q, D y "a" son los definidos anteriormente. En
el caso más típico, los grupos acrilamido colgantes indivi-
duales tienen un peso molecular inferior a 400 y más habitual-
mente entre 100 y 200 aproximadamente. En general, a medida
que aumenta "a" o G.S. de la acrilamida, un mayor número de
30 cadenas de almidón diferentes son interpolimerizadas y unidas
entre sí a través de la acrilamida interpolimerizada (incluí-
dos otros monómeros etilénicamente insaturados cuando están
presentes en la reacción de interpolimerización). En la for-
ma interpolimerizada, los grupos acrilamido funcionan como

1 plastificante internamente polimerizado para el producto
interpolimerizado (v. reducen el efecto de los puentes de
hidrógeno intra- e inter- y la cristalinidad del almidón).
El grado de unidades de acrilamido interpolimerizadas en el
5 interpolimerizado puede controlarse mediante el G.S. de la
acrilamida de almidón.

A medida que aumenta el G.S. por encima de 1,0, las
acrilamidas de almidón de la invención presentan tendencia
a formar interpolimerizados de estructura más rígida y frá-
10 gil. La fragilidad de interpolimerización a estos elevados
niveles del G.S. de la acrilamida, sin embargo, puede ser
reducida por las características de composición de los radi-
cales acrilamido. Para ciertas aplicaciones, frecuentemente
es deseable un interpolimerizado de almidón rígido y frágil.
15 Como regla general, se obtienen interpolimerizados más fle-
xibles cuando el G.S. de la acrilamida disminuye por debajo
de 0,5. Además, un menor grado de sustitución (v.g. alrededor
de 0,01 a 0,2) reduce el precio de coste de la materia pri-
ma para la acrilamida de almidón pero todavía proporciona
20 una cantidad suficiente de unidades acrilamida polimeriza-
bles para permitir que la acrilamida de almidón dispersable
en agua y no polimerizada se convierta en una forma no dis-
persable en agua. Las películas secas o los objetos configu-
rados obtenidos a partir de acrilamidas de almidón no polime-
25 rizadas vuelven a dispersarse típicamente en los medios dis-
persantes acuosos (v.g. agua o agua-metanol). Por centrifuga-
ción de estas acrilamidas de almidón no polimerizadas a una
fuerza centrífuga de 1000 g durante 60 minutos, se obtiene
típicamente una cantidad sustancialmente menor (v.g. por lo
30 menos la mitad) de residuo centrifugado que la obtenida en la

1 centrifugación de acrilamidas de almidón interpolimerizadas.
En contraste con los alilalmidones, la interpolimerización
de las acrilamidas de almidón de bajo grado de sustitución
es más controlable (v.g. bajo inducción de radicales libres)
5 y normalmente da un producto interpolimerizable más unifor-
me sin excesiva intrapolimerización de la cadena de almidón.
Las acrilamidas de almidón con un G.S. de 0,005 a 0,1 apro-
ximadamente son especialmente adecuadas para obtener inter-
polimerizados flexibles, adecuados para aplicaciones de re-
10 cubrimiento.

La posibilidad de utilizar estas acrilamidas de almi-
dón a una baja viscosidad de la pasta y un elevado contenido
en sólidos hace que sean especialmente adecuadas para los
procesos y aparatos de curado térmico o por irradiación a
15 gran velocidad. El recubrimiento de acrilamida de almidón
seco o mojado, que contiene uniformemente dispersados los
monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, un ca-
talizador de radicales libres (v.g. peróxido de hidrógeno) o
alternativamente fotoiniciadores como las benzofenonas, pue-
20 de ser convertido en un recubrimiento interpolimerizado fle-
xible y relativamente transparente mediante técnicas de cu-
rado por radiación ultravioleta o por la acción del calor.
Las acrilamidas de almidón hidrófilas (es decir, las dispersa-
bles en agua) pueden ser utilizadas eficazmente en aplicacio-
25 nes de recubrimiento a base de agua como único dispersante
líquido. Las acrilamidas de almidón pueden ser utilizadas pa-
ra recubrir protectoramente una amplia variedad de substratos
como textiles, papeles, polímeros naturales y sintéticos, me-
tales y madera. Pueden obtenerse recubrimientos u objetos con
30 figurados de acrilamida de almidón que poseen excelentes pro-

1 propiedades de resistencia a la tracción y alargamiento; flexi-
bilitad, resistencia al pelado dinámico y al impacto, resis-
tencia al agua y a los detergentes y mayor resistencia a la
degradación bacteriológica y enzimática, por interpolimeriza-
5 ción de la acrilamida de almidón con otros monómeros etilé-
nicamente insaturados concomitantes (v.g. acrilatos, acríli-
cos o acrilamidas) y reactivos reticulantes convencionales,
en presencia de catalizadores o iniciadores de radicales li-
bres, por técnicas convencionales de polimerización por ra-
10 dicales libres, inducida térmicamente o por irradiación. Pa-
ra obtener un producto de acrilamida de almidón interpolime-
rizable, pueden incorporarse a las acrilamidas de almidón
los iniciadores convencionales de la polimerización por ra-
dicales libres, como peróxidos orgánicos e inorgánicos (v.g.
15 peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno, peróxido de
caproílo), persulfatos (v.g. persulfato amónico, sódico o
potásico), sistemas iniciadores de oxidación-reducción (v.g.
bisulfito sódico, tiosulfatos, o sulfitos en combinación con
persulfatos o peróxidos), iniciadores azo (v.g. azo-di-isobu-
20 tironitrilo) y otros sistemas catalizadores generadores de
radicales libres, en cantidades (v.g. alrededor de 0,25 a
3 %) suficientes para iniciar la interpolimerización. Las mez-
clas homogéneas de la acrilamida de almidón con un sistema
iniciador de la polimerización constituyen un producto de
25 almidón latentemente polimerizable. El sistema formado por
almidón no polimerizable y radicales libres puede ser conve-
nientemente preformado en la forma o figura apropiada. El pro-
ducto de almidón preformado no polimerizado puede ser conver-
30 tido fácilmente en el producto interpolimerizado deseado me-
diante iniciación del sistema catalítico de la polimerización.

1 para que genere radicales libres (v.g. inducción térmica o irradiación) y con ello produzca la interpolimerización de los radicales acrilamida del almidón.

5 Los siguientes ejemplos son simplemente ilustrativos y no deben considerarse limitativos del alcance de la invención.

EJEMPLO 1

10 Se prepara una acrilamida de almidón eterificando un almidón de maíz céreo granulado, de baja viscosidad, adelgazado con ácido¹ con N-metilolacrilamida, en presencia de un catalizador ácido (dihidrógeno-ortofosfato amónico) y un inhibidor de la polimerización (hidroquinona). Se prepara un sistema de reacción de almidón (23°C) por adición de 505 ml de una solución de dihidrógeno-ortofosfato amónico (0,141 kg ajustados a pH 4,6 con hidróxido amónico) a 1,8 litros de agua destilada, seguido de la adición de 0,272 kg de N-metilolacrilamida (como solución al 40 % de agua y 60 % de N-metilolacrilamida) y 0,25 g de hidroquinona. Después se realiza una distribución uniforme de la N-metilolacrilamida, del catalizador y del inhibidor de la polimerización en el seno de los gránulos de almidón de maíz céreo mediante la lenta adición de 2,82 kg del reactivo de almidón de maíz céreo (2,5 kg de almidón seco) con agitación manual hasta alcanzar la consistencia de una masa de almidón. La masa de almidón (que contiene el agua absorbida y la N-metilolacrilamida, el catalizador y el inhibidor de la polimerización disueltos) se extien

30 1 - STA-TAPE 100 - fabricado por A.E. Staley Manufacturing Company - almidón de maíz céreo granular, de baja viscosidad, adelgazado con ácido (100 % de amilopectina), caracterizado típicamente por una viscosidad Brookfield de aproximadamente 500 cps (husillo n°2, 20 rpm, 150°C, a un contenido de sólidos secos de 40 a 45 %) y un G.E. inferior a 1 %.

1 de después uniformemente sobre dos bandejas de acero inoxidable (12,75 x 16,75", 32,38 x 42,54 cm) y se deja secar a la
5 temperatura ambiente (v.g. 23°C, facilitado mediante machacado periódico y granulación de la masa friable en tamaños
de partícula menores). Después de que el contenido en agua de la masa de almidón se ha reducido al 20 % (sobre el peso
total), la masa seca se trasiega a una estufa de corriente de aire forzada a gran velocidad, mantenida a 125°C. Al cabo
10 de 65 minutos en la estufa, el producto de reacción crudo de acrilamida de almidón se saca de la misma, se suspende uniformemente en 6 litros de agua destilada mediante agitación manual y después se filtra en un filtro Lapp. La torta del filtro de acrilamida de almidón se lava con agua destilada hasta
15 eliminar todo el dihidrógeno-ortofosfato amónico (ensayo con molibdato) y después se filtra a vacío para eliminar el exceso de agua. Se obtiene una acrilamida de almidón seca secando la torta del filtro machacada en una estufa de corriente de aire a 55°C (aproximadamente 12 horas).

20 Se recupera un total de 2,64 kg de la acrilamida de almidón seca producida. El G.S. de la acrilamida de almidón es 0,092 (análisis: N, 0,76 %).

EJEMPLO 2

25 Se prepara una acrilamida de almidón de baja viscosidad de acuerdo con el Ejemplo 1, empleando las siguientes proporciones de reactivos (partes en peso):

115 partes de almidón STA-TAPE 100² (100 partes en peso de almidón seco)

12,5 partes de N-metilolacrilamida (como solución acuosa al 60 %)

30 2. Véase la nota al pie 1

1 3,0 partes de cloruro amónico (catalizador ácido)
0,0063 partes de metilhidroquinona (inhibidor de la polimerización)
115 partes de agua.

5 Los reactivos anteriores se mezclan uniformemente hasta una consistencia de masa rígida, después se extienden sobre una bandeja de acero inoxidable y se dejan secar al aire a la temperatura ambiente (23°C) hasta formar un producto semiseco que contiene un 24,6 % de agua (sobre el peso total). El producto sin reaccionar resultante se convierte después en una acrilamida de almidón colocando 22,5 partes en peso de la mezcla semiseca que no ha reaccionado en una estufa de corriente de aire a 125°C, durante 45 minutos, seguido de inmediato enfriamiento del producto de reacción resultante con objeto de interrumpir eficazmente la reacción de condensación. La acrilamida de almidón cruda resultante se convierte en una acrilamida de almidón refinada suspendiéndola en agua, filtrando y lavando el residuo filtrado con agua, seguido de un lavado metanólico. La acrilamida de almidón refinada resultante se seca al aire hasta un 5 % de humedad en las condiciones ambiente. El G.S. de la acrilamida de almidón resultante es 0,15 (determinado por análisis de nitrógeno - 1,2 % de nitrógeno en la acrilamida de almidón).

15
20
25 Se estudió el efecto de interpolimerizar la acrilamida de almidón. Se empastaron uniformemente 0,53 g de la acrilamida de almidón original en 5,5 ml de agua a 95°C, se enfrió a 23°C y después se dispersaron uniformemente 5 mg del catalizador de polimerización persulfato potásico (solución al 0,5 % de persulfato en agua), mediante mezclado manual con la pasta de acrilamida de almidón enfriada. Antes de añadir

30

1 el catalizador de persulfato potásico, una muestra de control de 0,3 g de acrilamida de almidón fué uniformemente em-
5 pastada en 3,1 ml de agua a 95°C y enfriada a 23°C. La muestra conteniendo el persulfato y la muestra de control se
10 extendieron después uniformemente (hasta un espesor de unas 30 mils o 0,76 mm) sobre una bandeja de acero inoxidable y se calentaron durante 45 minutos a 80°C. Tanto el control no polimerizado como la acrilamida de almidón polimerizada formaron películas transparentes. Las películas resultantes se pesaron para obtener una muestra de ensayo de 0,2 g y después se sumergieron durante 60 minutos en 20 ml de agua a 75°C. La película de control no polimerizada se desintegró y la película de acrilamida de almidón interpolimerizada se hinchó. Después se determinó la cantidad de acrilamida de almidón soluble e insoluble para cada inmersión, centrifugando el líquido a 10^3 g durante 10 minutos. La acrilamida de almidón no polimerizada dió un 79 % en peso de acrilamida de almidón soluble y un 21 % de residuo en la centrifuga. La película de acrilamida de almidón interpolimerizada era significativamente más resistente a la redispersión en agua bajo las condiciones del ensayo de inmersión antes mencionadas (más de 15 veces). El residuo de centrifugación de la película de acrilamida de almidón interpolimerizada sumergida fué del 95 % del peso total de la acrilamida de almidón, encontrándose el resto en forma de acrilamida de almidón soluble en agua. La gran cantidad de residuo de centrifugación de la película interpolimerizada de acrilamida de almidón es atribuible a la interpolimerización de las unidades de almidón etilénicamente insaturadas para formar un producto interpolimerizado de almidón de alto peso molecular. La pasta de

1 acrilamida de almidón esencialmente soluble en agua fué efec-
tivamente convertida en un interpolimerizado de almidón con
una resistencia a dispersarse en agua 20 veces mayor. Por
5 el contrario, la película de acrilamida de almidón no poli-
merizada era similar a la pasta de acrilamida de almidón
inicial y retuvo esencialmente sus propiedades de dispersión
en agua.

EJEMPLO 3

10 Este ejemplo ilustra la relación entre el tiempo y
la temperatura en la preparación de acrilamidas de almidón
con grados de sustitución variables, en condiciones de reac-
ción en seco. Se prepararon partículas secadas por atomiza-
ción constituidas por una masa homogénea seca de almidón,
15 N-metilolacrilamida, catalizador ácido e inhibidor de la po-
limerización, a partir de suspensiones de pastas de almidón
constituidas por los siguientes reactivos:

	<u>Almidón de maíz céreo</u>	<u>Almidón STA-TAPE 100</u>
Almidón (en seco)	3450	3370
20 N-metilolacrilamida (en seco)	624	624
Fosfato monoamónico	878	878
Metilhidroquinona	0,6	0,6
Agua (23°C)	9052	9055

25 Las suspensiones se prepararon cargando las cantida-
des indicadas de agua en una vasija mezcladora, agregando el
fosfato monoamónico a la misma, ajustando a un pH de 4,6 a
4,7 (hidróxido sódico o ácido sulfúrico) y después añadiendo
la metilhidroquinona (como solución acuosa al 0,004 % en pe-
so a 40°C) y a continuación agregando lentamente la cantidad
30 indicada de almidón, con agitación moderada, durante una ho-

1 ra. Después las pastas de almidón resultantes se secaron por atomización bajo las siguientes condiciones:

	<u>Almidón de maíz céreo</u>	<u>Almidón STA-TAPE 100</u>
5 Aire, pies ³ /minuto (m ³ /minuto)	6,0-6,4 (0,168-0,179)	6,0-6,5 (0,168-0,182)
Temperatura, °F (°C, en- trada)	265-275 (130-135)	260 (127)
Promedio de pérdida por secado, %	6	6
10 Tiempo, horas/galón (3,78 litros)	2	1,5

Los productos secados por atomización se mantuvieron en condiciones ambiente (23°C) durante varios meses, con análisis periódico del nitrógeno para determinar el G.S. de la acrilamida de almidón. Los análisis del nitrógeno se realiza-
 15 ron sobre partículas secadas por atomización que habían sido purificadas de acuerdo con el método de refinado del Ejem-
 plo 1. La siguiente Tabla I contiene los valores del grado de sustitución de la acrilamida de almidón obtenidos a inter-
 20 valos de tiempo variables, bajo las condiciones de reacción en seco a la temperatura ambiente.

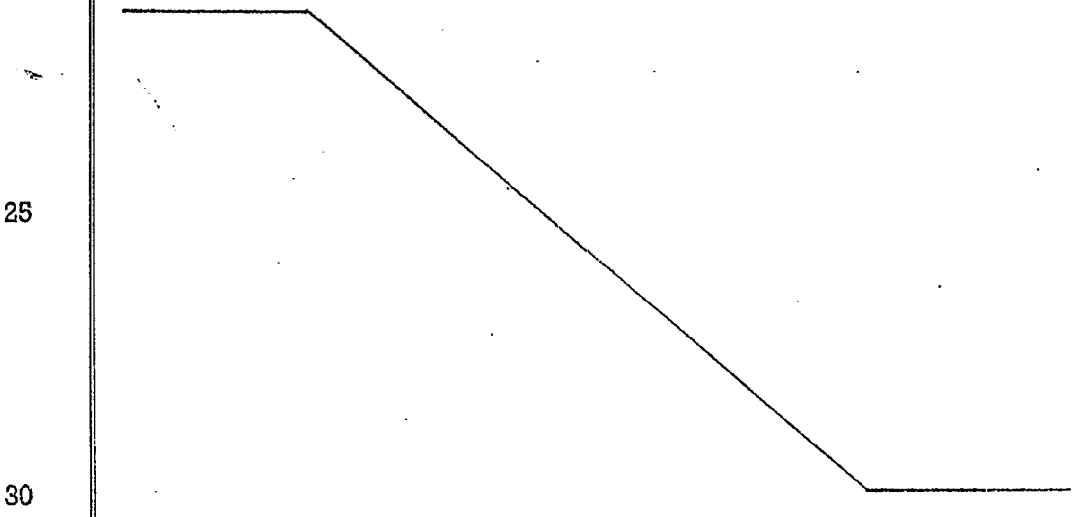


TABLA I

Almidón de maíz céreo			Almidón STA-TAPE 100		
Tiempo, días	% N (en seco)	Corregido G.S.	Tiempo, días	% N (en seco)	Corregido G.S.
0	0,05*	0,02	0	0,006*	0,03
14	0,18	0,15	10	0,16	0,13
49	0,36	0,33	45	0,45	0,42
109	0,48	0,45	105	0,65	0,62

* El nitrógeno en el almidón no tratado es 0,03.

1

5

10

15

20

25

30

1

TABLA I

Almidón de maíz céreo

Almidón STA-TAPE

5

Tiempo, días	% N (en seco)	Corregido	G.S.	Tiempo, días	% N (en seco)	Corr
0	0,05*	0,02	0,023	0	0,006*	(
14	0,18	0,15	0,0175	10	0,16	(
49	0,36	0,33	0,039	45	0,45	(
109	0,48	0,45	0,0535	105	0,65	(

10

* El nitrógeno en el almidón no tratado es 0,03.

15

20

25

30

TABLA I

Almidón STA-TAPE 100

<u>tiempo,</u> <u>seg</u>	<u>% N (en</u> <u>seco)</u>	<u>Corregido</u>	<u>G.S.</u>
0,006*		0,03	0,0035
0,16		0,13	0,015
0,45		0,42	0,05
0,65		0,62	0,074

1 Todas las acrilamidas de almidón de la Tabla I
se empastan en agua formando soluciones homogéneas lo que in-
dica que la reticulación es despreciable o nula. Como ilustran
los datos de la Tabla I, la reacción de derivatización de la
5 acrilamida de almidón transcurre lentamente a la temperatura
ambiente. A temperaturas de reacción comprendidas entre 55
y 65°C no se observa derivatización detectable durante un tien-
po de reacción de 2 horas mientras que se produce una deriva-
tización mensurable pero nominal cuando la reacción en seco
10 se lleva a cabo a 75°C durante 2 horas.

 Se hicieron reaccionar las partículas de almidón
secadas por atomización antes mencionadas a temperaturas de
105, 125 y 150°C. La terminación de la reacción en seco al ca-
bo de los tiempos indicados en la Tabla II se consiguió median-
15 te el enfriamiento inmediato de la masa de reacción a una tem-
peratura inferior a 23°C. Los análisis de nitrógeno se reali-
zaron sobre las acrilamidas de almidón en las que los contami-
nantes que no habían reaccionado se habían eliminado por el
método de refinado del Ejemplo 1. Los resultados de estas reac-
20 ciones en seco a los tiempos y temperaturas de reacción indi-
cados se encuentran en la Tabla II.

TABLA II

Temp., °C	Tiempo (minutos)	Almidón de maíz céreo		Almidón STA-TAPE 100	
		% N	G.S.	% N	G.S.
105	16	0,50	0,06	0,41	0,049
105	42			1,08	0,13
125	16	0,93	0,113	0,98	0,12
150	5	0,89	0,108	0,73	0,088

 Como ilustran los datos de la Tabla II, tanto el
30 tiempo de reacción como la temperatura afectan al grado de de-

1 rivatización de la acrilamida de almidón. Si se desea, el
G.S. de la acrilamida de almidón puede ser controlado eficaz-
mente permitiendo que la reacción en seco transcurra durante
5 a cualquier temperatura dada. Como resulta evidente al compa-
rar los datos de la Tabla I con los de la Tabla II, la reac-
ción en seco transcurre más rápidamente a temperaturas supe-
riores a 100°C. Las acrilamidas de almidón antes mencionadas
10 (crudas o refinadas) pueden ser homopolimerizadas o copoli-
merizadas con otros monómeros etilénicamente insaturados me-
diante iniciación de radicales libres para obtener interpoli-
merizados que contienen radicales de acrilamida de almidón
periódicos e interpolimerizados. El grado de hinchamiento
de los interpolimerizados de acrilamida de almidón en agua
15 (a 75°C) disminuye a medida que aumenta el G.S. Los interpo-
limerizados de acrilamida de almidón de G.S. más alto (v.g.
superior a 0,05) son más resistentes al hinchamiento en agua
que los de un G.S. más bajo. Los interpolimerizados de acril-
amida de almidón con un G.S. de 0,03 o más alto típicamente
20 son un 20 % menos solubles cuando se someten al ensayo de
inmersión y centrifugación del Ejemplo 2 que las acrilamidas
de almidón no polimerizadas que típicamente presentan una
disolución prácticamente completa en agua a temperaturas su-
periores a su punto de gelificación.

25

EJEMPLO 4

30

Se prepararon acrilamidas de almidón con unos grados
de sustitución de 0,085 y 0,07 respectivamente, de acuerdo
con el Ejemplo 1. Los reactivos, constituidos por 2820 g de
STA-TAPE 100 (2500 g de almidón seco), 271,8 g de N-metilol-
acrilamida (solución acuosa al 60 %), 141 g de fosfato mono-

1 amónico (catalizador ácido), 0,25 g de hidroquinona (inhibi-
dor de la polimerización) y 2320 g de agua, fueron mezclados
uniformemente hasta la consistencia de una masa y secados en
condiciones ambiente hasta un contenido en humedad del 10 %
5 (es decir, 90 % de sólidos secos). La mezcla resultante seca
se hizo reaccionar en estufa a 125°C durante un período de
tiempo suficiente para dar una acrilamida de almidón con un
grado de sustitución de 0,085 y 0,07 respectivamente. La me-
tilolacrilamida que no había reaccionado, el inhibidor y el
10 catalizador contaminantes se separaron refinando la acrilami-
da de almidón cruda por el método del Ejemplo 2.

Se preparó una acrilamida de almidón fotosensible aña-
diendo 0,5 ml de una solución acuosa conteniendo 40 mg de
2-benzoilbenzoato sódico y 30 mg de trietanolamina a 4,86 g
15 de la acrilamida de almidón de G.S. 0,085, que había sido
empastada en una cantidad de agua suficiente para dar una
pasta de acrilamida de almidón al 30 % (sólidos secos). La
pasta de almidón fluída fotosensible se extendió uniformemen-
te sobre una placa de vidrio y se irradió con una lámpara
20 solar colocada a 6" (15 cm) por encima de la placa de vidrio.
Al cabo de 20 segundos de irradiación, la acrilamida de almi-
dón se había polimerizado suficientemente para formar un gel
no fluído. Se prosiguió la irradiación ultravioleta durante
100 segundos más. Después el revestimiento de película de
25 almidón fotoiniciado e interpolimerizado se introdujo en una
estufa a 100°C para secar la película. Basándose en el peso
total de la película de almidón, la película interpolimeriza-
da dió un residuo de centrifugación del 89 % (es decir, ma-
teria insoluble) cuando se ensayó de acuerdo con el ensayo de
30 inmersión y centrifugación del Ejemplo 2.

1 Una muestra de 10 g de la acrilamida de almidón de
G.S. 0,07 se empastó en agua (30 % de sólidos de almidón)
y se mezcló uniformemente con 1 ml de solución de azul de
metileno (0,0032 g/50 ml) y 0,006 ml de solución de bicarbo-
5 nato sódico/ácido p-toluensulfónico (1,68 y 2,14 g respecti-
vamente en 50 ml de agua). La solución se extendió en un va-
so de precipitados y se colocó en el hueco de una ventana
expuesta a la luz solar del sur. La solución de almidón geli-
ficó en 30 minutos. Al cabo de 72 horas de exposición, se con-
10 siguió una insolubilización de 78 % de la acrilamida de almi-
dón por interpolimerización de la misma.

De forma similar, se preparó una acrilamida de almidón
polimerizable por persulfato potásico (G.S. 0,03), por adi-
ción de una cantidad catalítica de persulfato potásico a una
15 pasta de acrilamidometilalmidón (3 % de sólidos de acrilami-
da de almidón). Una parte de la solución resultante se secó
durante 16 horas a 100°C mientras la otra parte se dejaba se-
car a la temperatura ambiente. Pasando al ensayo de inmersión
y centrifugación, el residuo de centrifugación para la pelí-
20 cula secada a 100°C era del 88 % de materia insoluble mientras
que la película secada a la temperatura ambiente daba un 27 %
de materia insoluble. Este ensayo se repitió con acrilamida
de almidón de G.S. 0,142, dando las películas secadas a 100°C
un 95,5 % de materia insoluble y las películas secadas a la
25 temperatura ambiente un 90 % de materia insoluble. El porcen-
taje significativamente mayor de insolubles para la acrilami-
da de almidón de G.S. 0,142 en comparación con la acrilamida
de almidón de G.S. 0,03 es atribuible al hecho de que el almi-
dón de mayor grado de sustitución contiene más insaturación
30 etilénica polimerizable. Por consiguiente, el almidón de G.S.

1 0,142, en condiciones de polimerización ambientes, daba un almidón más reticulado que el conseguido mediante el almidón de G.S. 0,03.

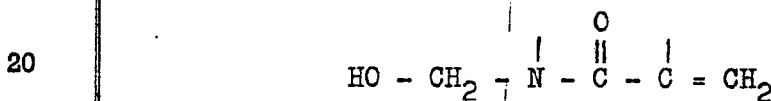
5 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

10 1.- Un método para la preparación de una acrilamida de almidón adecuada para uso en la preparación de polimerizados de almidón que contiene unidades de acrilamida de almidón periódicas e interpolimerizadas, estando constituida dicha acrilamida de almidón por una cadena de almidón y grupos acrilamido colgantes, contiguamente unidos a dicha cadena de almidón, estando caracterizados dichos grupos colgantes por contener radicales terminales



cuyo método se caracteriza por hacer reaccionar un almidón que contiene átomos de hidrógeno reactivos con un reactivo N-metilólico que contiene un grupo



efectuándose la reacción en presencia de un inhibidor de la polimerización en cantidad suficiente para inhibir la polimerización de la acrilamida de almidón.

25 2.- Un método según la reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador ácido en cantidad suficiente para catalizar la reacción de condensación entre el almidón y el reactivo N-metilólico.

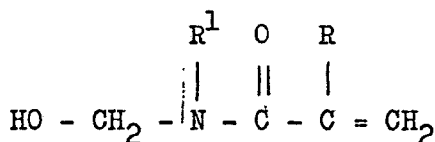
30 3.- Un método según las reivindicaciones 1 ó 2, donde la reacción de condensación se lleva a cabo a una temperatura superior a 50°C.

1 4.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la reacción se lleva a cabo en presencia -
de una cantidad suficiente de reactivo N-metilólico y durante
5 da de almidón con un G.S. de 0,03 como mínimo.

 5.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la masa homogénea del almidón, el catali-
zador, el inhibidor de la polimerización y el reactivo N-
10 metilólico se hace reaccionar en seco a una temperatura com-
prendida entre 75 y 150°C.

 6.- Un método según la reivindicación 5, donde se se-
paran los contaminantes de la acrilamida de almidón que ha
reaccionado en seco.

15 7.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el almidón se eterifica con un reactivo -
N-metilólico representada por la fórmula:



20 donde R¹ es un átomo de hidrógeno o un radical orgánico mo-
novalente y R es un átomo de hidrógeno o un radical orgáni-
co monovalente.

25 8.- Un método según la reivindicación 7, donde R es
un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R¹ es un átomo -
de hidrógeno.

 9.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la reacción de eterificación se lleva a ca-
bo en condiciones de reacción suficientes para formar una -
30 acrilamida de almidón con un G.S. de 0,005 a 2,0.

1 10.- Un método según cualquiera de las reivindicacio
nes 1 a 9, donde el almidón que reacciona con el reactivo -
metilólico se caracteriza por formar una pasta de almidón -
homogénea cuando se combina 1 parte en peso del almidón con
5 100 partes en peso de agua a 95°C.

11.- Un método según la reivindicación 5, donde el -
almidón comprende un hidrolizado de almidón y la reacción
en seco se lleva a cabo en condiciones de eterificación su-
ficientes para formar una acrilamida de almidón con un G.S.
10 comprendido entre 0,03 y 0,2.

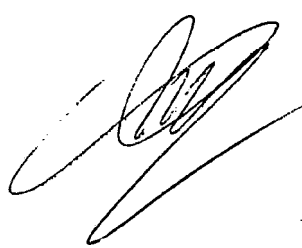
12.- Se reivindica por último como objeto sobre el -
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
UN METODO PARA LA PREPARACION DE UNA ACRILAMIDA DE ALMIDON.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de cuarenta y una -
páginas mecanografiadas.

Madrid, 26 de abril de 1.977

BERNARDO UNGRIA

p.p.

20 

20

25

30