



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 438**

51 Int. Cl.:
C08B 31/12 (2006.01)
C08B 35/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01957907 .7**
86 Fecha de presentación : **29.06.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1299423**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2003**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de carboxialquilalmidón altamente sustituido.**

30 Prioridad: **07.07.2000 DE 100 33 197**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es: **Wolff Walsrode Aktiengesellschaft
29699 Walsrode, DE**

72 Inventor/es: **Volkert, Bert;
Loth, Fritz;
Lazik, Waldemar;
Koch, Wolfgang y
Hild, Alexandra**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 265 438 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de carboxialquilalmidón altamente sustituido.

La invención se refiere a un carboxialquilalmidón altamente sustituido que se obtiene mediante un procedimiento especial de suspensión. Este almidón se emplea en el ámbito de la industria química.

Normalmente, el carboxialquilalmidón se prepara de forma que o bien se hace reaccionar almidón en suspensión acuosa en presencia de sales inertes e hidróxido alcalino con ácido monocloroacético o su sal de sodio, o bien se disuelve el almidón en exceso de álcali y la solución se hace reaccionar con ácido monocloroacético o su sal de sodio. De esta forma se obtienen productos sólo con bajos grados de sustitución, por lo general < 0,25.

Para la preparación de carboximetilalmidón altamente sustituido, se puede disolver el almidón en DMSO, alcalinizarlo con hidróxido alcalino y hacerlo reaccionar con la sal de sodio del ácido monocloroacético, como se describe en Starch/Stärke, 51, (1999) N° 1, 16-20. Se alcanza un grado de sustitución de hasta 1,68. Un inconveniente decisivo de la variante de síntesis homogénea es el complicado procesamiento y purificación del producto, ya que primero se debe volver a precipitar a partir del estado disuelto.

También se conoce la preparación en suspensión con medios de reacción acuoso-orgánicos. Así, por ejemplo, en el procedimiento que se conoce a partir del documento US-PS 4716186 para la preparación de carboximetilalmidón, el almidón se suspende en un medio de reacción acuoso-orgánico, se alcaliniza con hidróxido alcalino y se carboximetila con ácido monocloroacético. Se reivindican grados de sustitución de hasta 1, aunque experimentalmente únicamente se describen grados de sustitución de como máximo 0,43.

En la preparación de carboximetilalmidón descrita en el documento US-PS 5811541, el almidón inicialmente se suspende en un disolvente orgánico en presencia de ácido monocloroacético. El almidón se hace reaccionar mediante la adición de álcali acuoso. Se obtienen como resultado bajos grados de sustitución en el intervalo de hasta 0,2.

Un procedimiento correspondiente para la preparación de carboximetilalmidón con un grado de sustitución más elevado hasta 1,4 se describe en Journal of Applied Polymer Science, Volumen 24, (1979), 2031-2040 de tal forma que la reacción con ácido monocloroacético se prepara en dos etapas de reacción completas.

Un problema fundamental en la carboximetilación de almidón para dar productos con altos grados de sustitución es el problema de la aglomeración de los productos de reacción durante la reacción. Esta situación, que se puede atribuir a un determinado contenido en agua en el reactor, ya se indica en el documento US-PS 2599620.

Para mantener el contenido en agua lo más bajo posible, se emplea en parte en lugar del ácido monocloroacético la correspondiente cara sal de sodio. De esta forma se excluye el agua de neutralización que resulta de la neutralización.

Otra desventaja del procedimiento conocido es que a menudo no resulta ningún producto que sea claramente soluble visualmente.

El objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de carboxialquilalmidón altamente sustituido usando los reactivos y sistemas de disolventes más económicos posibles. En este contexto, la mezcla de reacción no se debe apelmazar y los productos correspondientes deben ser claramente solubles para grados de sustitución de entre 0,2 y 3. Por aspectos económicos y ecológicos, el rendimiento debería ser lo más elevado posible.

El objetivo se alcanza mediante las propiedades caracterizadoras de la reivindicación 1. Las reivindicaciones subordinadas muestran variantes ventajosas.

Según la invención, se propone hacer reaccionar el almidón con ácidos carboxílicos halogenados en un medio de reacción orgánico-acuoso en presencia de hidróxido alcalino hasta grados de sustitución de 0,3 a 2. El procedimiento se caracteriza porque inicialmente se disuelve el ácido carboxílico halogenado en un medio de reacción que contiene un 10% de agua como máximo y se neutraliza parcial o totalmente mediante la adición de hidróxido alcalino anhidro, a continuación se suspende el almidón en este medio de reacción y se carboxialquila mediante la adición de hidróxido alcalino acuoso concentrado y/o hidróxido alcalino anhidro así como mediante el aumento de la temperatura.

Preferiblemente, para disolver el ácido carboxílico halogenado se emplea un medio anhidro pero miscible con agua.

Para obtener productos claramente solubles visualmente en una solución acuosa al 2%, resulta ventajoso emplear almidón rico en amilopectina y/o amilopectina pura. Como almidón se puede emplear almidón de patata, de trigo, de arroz, de maíz, de cebada o de tapioca o mezclas de los mismos. Entre los ácidos carboxílicos halogenados, se prefieren ácido monocloroacético, ácido monocloropropiónico y/o ácido monocloromalónico.

Como medio de reacción resultan especialmente apropiados alcoholes C1-C4, preferiblemente 2-propanol. Convenientemente la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 30-80°C, preferiblemente 35-70°C.

Para llevar a cabo el procedimiento según la invención, primero se disuelve el ácido carboxílico halogenado, preferiblemente ácido monocloroacético, en el medio de reacción alcohólico y se neutraliza parcial o totalmente con hidróxido alcalino anhidro. La relación molar entre el ácido carboxílico halogenado y el almidón asciende en este contexto a 0,5:1 hasta 3:1, y la relación molar entre el hidróxido alcalino añadido total y el ácido carboxílico halogenado se encuentra entre 2,5:1 y 2:1.

Después de 3-4 horas la reacción ha concluido y el producto se lava con metanol al 70-100%, preferiblemente al 80% hasta que esté libre de cloruro y a continuación se seca.

La carboxialquilación según la invención se efectúa hasta un grado de sustitución de 0,3-2, preferiblemente 0,5-1,5.

Dado que en la neutralización precedente del ácido carboxílico halogenado en el medio de reacción inicialmente precipita la sal de sodio del ácido, por ejemplo, ácido monocloroacético, para el experto no era de esperar que los presentes componentes de reacción heterogéneos reaccionasen de tal manera que se consiguiesen altos grados de sustitución con altos rendimientos de reacción y al mismo tiempo se ob-

tuviesen cualitativamente carboxialquilalmidones de gran valor.

El procedimiento según la invención se diferencia de las soluciones conocidas en que se puede preparar carboxialquilalmidón con altos grados de sustitución entre 0,3 y 2 en un procedimiento en un solo recipiente.

Se prefiere el procedimiento para ácidos monocloroacéticos, de forma que resulta carboximetilalmidón.

En este contexto es decisivo que el ácido carboxílico halogenado empleado disuelto en el medio de reacción, por ejemplo, ácido monoclorocarboxílico, se neutralice primero parcial o totalmente con hidróxido de sodio sólido. El almidón que se añade a continuación se carboximetiliza mediante la adición de hidróxido de sodio acuoso o hidróxido alcalino anhidro. Este orden de las dosificaciones de reactivo y sustrato posibilita un buen control sobre el balance hídrico en el sistema de reacción y evita con ello la aglomeración durante la reacción. En la primera etapa de neutralización se emplea hidróxido de sodio sólido, para no introducir agua adicional en el sistema. En la segunda etapa se emplea hidróxido de sodio acuoso porque con ello se garantiza un mejor reparto que con lentejas de hidróxido de sodio sólido. Según la invención, en este punto también se pueden emplear granúlos de hidróxido de sodio.

El procedimiento según la invención ofrece además ventajas económicas mediante el uso por ejemplo del ácido monocloroacético en lugar de su correspondiente y cara sal de sodio.

Mediante la práctica del proceso en suspensión se originan considerables ventajas económicas en el procesamiento y lavado del producto respecto al procedimiento en disolución.

Utilizando almidón rico en amilopectina o amilopectina pura se pueden obtener productos que visualmente son claramente solubles en disolución acuosa.

La invención se detallará a continuación por medio de un ejemplo comparativo y cuatro ejemplos de realización.

Ejemplo 1

(Ejemplo comparativo)

Se disponen 73,0 g de almidón de maíz de cera (contenido en agua 88,8%) en un reactor apropiado con 600 ml de 2-propanol y con agitación se mezclan con una disolución de 156,4 ml de hidróxido de sodio acuoso al 45%. Después de 1,5 horas se añaden 75,6 g de ácido monocloroacético. A partir de este momento se calienta a 50°C. El producto empieza a aglomerarse al cabo de 1,2 horas y ya no se puede agitar. El ensayo debe por lo tanto interrumpirse.

Ejemplo 2

En un reactor apropiado se disuelven 56,7 g de ácido monocloroacético en 600 ml de 2-propanol y se mezclan con 24,0 g de hidróxido de sodio anhidro. Mientras se mezcla bien se añaden entonces 73,0 g de almidón de maíz de cera (contenido en agua 88,8%) y seguidamente se añaden por goteo 64,0 g de hidróxido de sodio acuoso al 45%. A partir de este momento se calienta a 50°C y esta temperatura se mantiene durante 3 horas. Después se enfría el reactor y el producto se neutraliza con ácido acético en metanol al 50%, se lava con metanol al 80-100% y se seca en un armario de secado de vacío.

Se obtiene un carboxialquilalmidón blanco de gra-

no fino que visualmente se disuelve en agua clara y totalmente. El grado de sustitución asciende a 1,19, lo que corresponde a un rendimiento de reacción del 79%. La viscosidad de una disolución acuosa al 2% medida con una velocidad de corte de 2,55 s⁻¹ asciende a 5.700 mPas.

Ejemplo 3

En un reactor apropiado con agitación se disuelven 56,7 g de ácido monocloroacético en 600 ml de 2-propanol y se mezclan con 24,0 g de hidróxido de sodio anhidro. Mientras se mezcla bien se añaden entonces 73,0 g de almidón de maíz de cera (contenido en agua 88,8%) y a continuación se añaden por goteo 64,0 g de hidróxido de sodio acuoso al 45%. A partir de este momento se calienta a 40°C y esta temperatura se mantiene durante 4 horas. Posteriormente se enfría el reactor y el producto se neutraliza con ácido acético en metanol al 50%, se lava con metanol al 80-100% y se seca en el armario de secado de vacío.

Se obtiene un carboxialquilalmidón blanco de grano fino que visualmente se disuelve clara y totalmente en agua. El grado de sustitución asciende a 1,13, lo que corresponde a un rendimiento de reacción del 75%. La viscosidad de una disolución acuosa al 2% medida con una velocidad de corte de 2,55 s⁻¹ asciende a 7.800 mPas.

Ejemplo 4

En un reactor apropiado con agitación se disuelven 56,7 g de ácido monocloroacético en 600 ml de 2-propanol y se mezclan con 24,0 g de hidróxido de sodio anhidro. Mientras se mezcla bien se añaden entonces 72,4 g de almidón de patata (contenido en agua 89,6%) y a continuación se añaden por goteo 64,0 g de hidróxido de sodio acuoso al 45%. A partir de este momento se calienta a 40°C y esta temperatura se mantiene durante 4 horas. Posteriormente se enfría el reactor y el producto se neutraliza con ácido acético en metanol al 50%, se lava con metanol al 80-100% y se seca en el armario de secado de vacío.

Se obtiene un carboxialquilalmidón blanco de grano fino que se disuelve totalmente en agua. El grado de sustitución asciende a 1,06, lo que corresponde a un rendimiento de reacción del 71%. La viscosidad de una disolución acuosa al 2% medida con una velocidad de corte de 2,55 s⁻¹ asciende a 2.100 mPas.

Ejemplo 5

(Ejemplo comparativo)

En un reactor apropiado con agitación se disuelven 94,5 g de ácido monocloroacético en 700 ml de 2-propanol y se mezclan con 88,9 g de hidróxido de sodio acuoso al 45%. Mientras se mezcla bien se añaden entonces 91,3 g de almidón de maíz de cera (contenido en agua 88,8%) y a continuación se añaden por goteo 48,0 g de hidróxido de sodio anhidro. A partir de este momento se calienta a 40°C y esta temperatura se mantiene durante 4 horas. Posteriormente se enfría el reactor y el producto se neutraliza con ácido acético en metanol al 50%, se lava con metanol al 80-100% y se seca en el armario de secado de vacío.

Se obtiene un carboxialquilalmidón blanco de grano fino que visualmente se disuelve clara y totalmente en agua. El grado de sustitución asciende a 1,35, lo que corresponde a un rendimiento de reacción del 68%. La viscosidad de una disolución acuosa al 2% medida con una velocidad de corte de 2,55 s⁻¹ asciende a 14.000 mPas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de carboxialquilalmidón altamente sustituido mediante la reacción de almidón con ácidos carboxílicos halogenados en un medio de reacción orgánico-acuoso en presencia de hidróxido alcalino, **caracterizado** porque el ácido carboxílico halogenado inicialmente se disuelve en un medio de reacción que contiene como máximo el 10% de H₂O y se neutraliza parcial o totalmente mediante la adición de hidróxido alcalino anhidro, a continuación se suspende el almidón en este medio de reacción y se carboxialquila mediante la adición de lejía alcalina acuosa concentrada y/o hidróxido alcalino anhidro.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se disuelve el ácido carboxílico halogenado en un medio de reacción anhidro miscible con agua.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque como almidón se usa almidón de patata, de trigo, de arroz, de maíz, de cebada, de tapioca o mezclas de los mismos.

4. Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, **caracterizado** porque como almidón se usa almidón rico en amilopectina y/o amilopectina pura.

5. Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, **ca-**

racterizado porque como ácido carboxílico halogenado se usa ácido monocloroacético, ácido monocloropropiónico y/o ácido monocloromalónico y/o sus ésteres.

6. Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, **caracterizado** porque como medio de reacción miscible con agua se usan alcoholes C1 a C4, preferiblemente 2-propanol.

7. Procedimiento según la reivindicación 1 a 6, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 30 y 80°C.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la reacción se lleva a cabo a entre 35 y 70°C.

9. Procedimiento según la reivindicación 1 a 8, **caracterizado** porque la relación molar entre el ácido carboxílico halogenado y el almidón asciende a 0,5:1 hasta 3:1 y la relación molar entre el hidróxido alcalino añadido total y el ácido carboxílico halogenado asciende a 2,5:1 hasta 2:1.

10. Procedimiento según la reivindicación 1 a 9, **caracterizado** porque el producto de reacción dado el caso se neutraliza, se lava con un alcohol C1 a C3 con contenido en agua o anhidro y a continuación se seca.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65