

372901

Caso CNY-44/E

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C-08</u> <u>D-21</u>
SUBCLASE <u>F</u> <u>A</u>



P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN PRODUCTO DE REAC-  
CION SOLUBLE EN AGUA", a favor de la firma suiza CIBA SOCIETE  
ANONYME, residente en BASILEA (Suiza).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a nuevos productos de reac-  
cion de ácidos carboxílicos polímeros, alquileniminas y óxi-  
dos de alquileno, los cuales se utilizan como agentes auxilia-  
res en la fabricación de papel.

5. La capacidad de rendimiento de las fábricas de papel puede mejorarse de diversas maneras. Cabe acelerar las máquinas papeleras, acelerando la rapidez de desagüe de las suspensiones de fibra en la máquina para fabricar el papel. Aumentando el poder de retención de los suplementos que se emplean en la fabricación del papel puede igualmente aumentarse la capacidad de rendimiento. La recuperación, en las aguas residuales de las cribas, de los componentes fibrosos finos y su devolución a la suspensión de fibra primitiva contribuye asimismo a disminuir los costes de
- 10.
15. la fabricación de papel. Otro problema de la fabricación

372901



del papel es el ensuciamiento de las aguas. Por lo tanto, resulta importante sacar de las aguas residuales, antes de dirigirlas a la cloaca, tantos componentes fibrosos sólidos como sea posible.

5. Para resolver todos estos problemas se han propuesto ya los más diversos suplementos para la pasta de papel, por ejemplo, agentes que aceleran el desagüe, agentes que aumentan el poder de retención o también agentes que elevan la resistencia al desgarramiento en húmedo. Sin embargo, ninguno de los agentes propuestos satisface por completo. Muchos de los productos empleados para estos agentes son sensibles al pH, es decir, actúan únicamente en un campo de pH relativamente angosto y las mejoras son con frecuencia más que modestas.
10. Otros problemas se presentan en la fabricación de papel cuando se emplean al mismo tiempo varios de los suplementos que se han indicado antes, porque estos suplementos no resultan en muchísimas ocasiones compatibles entre sí.
15. Objeto del invento que aquí se expone es un producto de reacción soluble en agua hasta dispersable en agua, a base de:
20. a) un polimerizado soluble en agua hasta dispersable en agua, el cual contiene grupos carboxílicos de ácidos carboxílicos insaturados alfa,beta-etilónicamente y con 3 a 5 átomos de carbono,
25. b) 0,4 a 10 equivalentes molares, por grupo de ácido carboxílico del polimerizado a), de una alquilamina, a lo menos, con 2 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica y que eventualmente está N-subs-
- 30.

372901



tituída por un grupo alquílico, aminoalquílico o hidroxialquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo, o su sal de ácido; y

5. c) 0,4 a 10 equivalentes molares, por grupo de ácido carboxílico del polimerizado a), de un óxido de alquileo, a lo menos, con 2 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica y que eventualmente está substituído por un grupo hidroxílico, un grupo alcoxílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o un radical bencénico o en el que la agrupación de óxido de alquileo forma una parte de un anillo ciclohexánico.

Polimerizados a) preferidos son:

15. 1) un homopolimerizado de un ácido monocarboxílico insaturado alfa,beta-etilénicamente y con 3 ó 4 átomos de carbono;
- 2) un copolimerizado de varios ácidos carboxílicos insaturados alfa,beta-etilénicamente y con 3 a 5 átomos de carbono;
20. o bien
- 3) un copolimerizado de ácidos carboxílicos insaturados alfa,beta-etilénicamente y con 3 a 5 átomos de carbono y de otro comonomero insaturado alfa,beta-etilénicamente.

25. Los grupos de ácido carboxílico en el polimerizado a) proceden preferentemente del ácido acrílico o del ácido metacrílico.

30. Se emplean con ventaja en este invento los homopolimerizados de ácidos monocarboxílicos con 3 ó 4 átomos de carbono (como, por ejemplo, el ácido acrílico o el

372901



ácido metacrílico) o copolimerizados de ácidos carboxílicos insaturados alfa,beta-otilónicamente y con 3 a 5 átomos de carbono (como, por ejemplo, el ácido acrílico, metacrílico, malcoico, fumárico, crotónico o itacónico). Particularmente preferidos como componente a) son el ácido poliacrílico y el ácido polimetacrílico.

5. Además de estos polimerizados, se emplean también, sobre todo, copolimerizados de ácidos carboxílicos insaturados alfa,beta-otilónicamente y otros comonómeros insaturados alfa,beta-otilónicamente. En calidad de comonómeros entran aquí en cuenta, por ejemplo, monómeros de la serie acrílica o de la serie vinílica, como los ésteres de ácido acrílico o metacrílico, acrilonitrilo, acrilamida, éter vinílico, éster vinílico, estireno, éter divinílico, divinilsulfonas, divinilsulfuros, vinilpiridina, vinilpirrolidina, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. Los comonómeros pueden ser insolubles en agua, pero de preferencia son solubles en ella. También pueden emplearse mezclas de varios de estos comonómeros.
10. De los copolimerizados se prefieren los de ácido acrílico, metacrílico o malcoico con un éster de ácido acrílico (como el acrilato de etilo o, en particular, el acrilato de dietilaminoetilo), éster de ácido metacrílico (como el metacrilato de metilo), acrilamida, éster vinílico (como el éter viniletílico), estireno o vinilpiridina.
15. La relación molar de ácido carboxílico insaturado alfa,beta-otilónicamente y comonómero se elige de modo que el polimerizado resulte soluble hasta dispersable en agua y ello de modo que se disponga luego en el polimerizado de grupos carboxílicos suficientes para que pueda for-

20. De los copolimerizados se prefieren los de ácido acrílico, metacrílico o malcoico con un éster de ácido acrílico (como el acrilato de etilo o, en particular, el acrilato de dietilaminoetilo), éster de ácido metacrílico (como el metacrilato de metilo), acrilamida, éster vinílico (como el éter viniletílico), estireno o vinilpiridina.

25. La relación molar de ácido carboxílico insaturado alfa,beta-otilónicamente y comonómero se elige de modo que el polimerizado resulte soluble hasta dispersable en agua y ello de modo que se disponga luego en el polimerizado de grupos carboxílicos suficientes para que pueda for-
- 30.

372901



marse el producto de reacción. Normalmente se emplea para la preparación del copolimerizado 50 % molar, a lo menos, de ácido carboxílico insaturado. Para determinados fines de empleo (por ejemplo, para agentes floculantes) puede

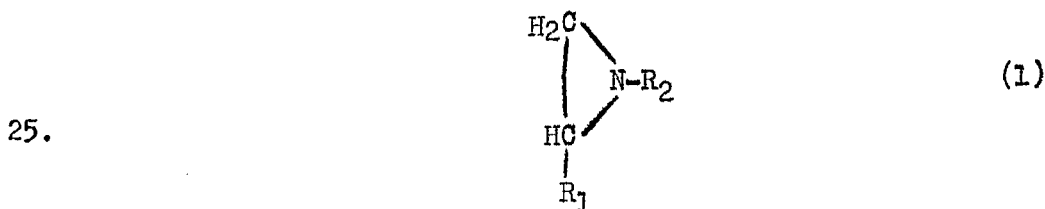
5. bastar sin embargo un contenido mucho menor de ácido carboxílico monómero; por ejemplo, 2 a 10 % molar.

Los polimerizados a) se obtienen por métodos ya de sí conocidos. Los monómeros, de preferencia en medio acuoso y con adición de catalizadores (como persulfato potásico y sulfito sódico), se calientan ligeramente (por ejemplo, a temperatura de 40 a 60° C) y se mantienen a esta temperatura hasta que está terminada la polimerización.

10. Según la naturaleza de los monómeros utilizados, varían las condiciones particulares de reacción. No obstante, 15. estas condiciones son de conocimiento general o pueden averiguarse con facilidad.

Se ha descubierto que los polimerizados a) particularmente aptos presentan una viscosidad fundamental, en solución 2-n de hidróxido sódico a 25° C, de 0,30 a 8 20. dl/g (decilitros por gramo).

La alquilonimina b) empleada en este invento corresponde de preferencia a la fórmula



en la que

R<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno o un grupo alquílico con 2 átomos de carbono a lo sumo

30. y

372901

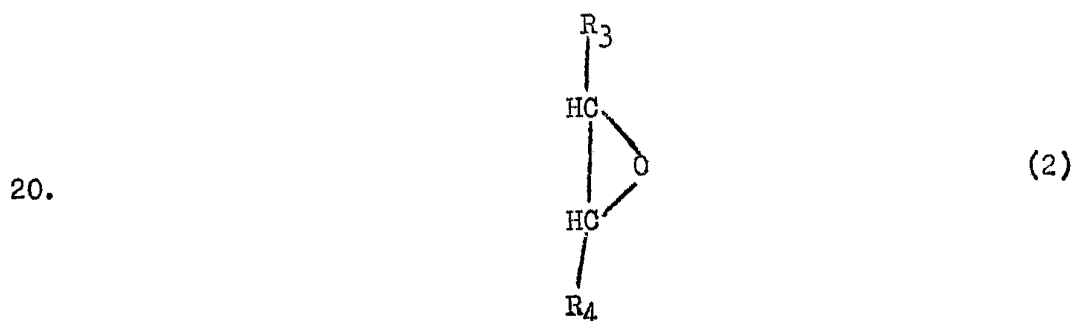


R<sub>2</sub> significa un grupo alquílico, hidroxialquílico o aminoalquílico con tres átomos de carbono a lo sumo; o, de preferencia, un átomo de hidrógeno.

5. R<sub>1</sub> denota por lo tanto un radical dimetílico o etílico, pero de preferencia representa un átomo de hidrógeno, R<sub>2</sub> puede representar, por ejemplo, un radical metílico, etílico, isopropílico, 2-aminoetílico, o 3-hidroxi-propílico.

10. Las alquilonimidas b) son conocidas o pueden prepararse por métodos conocidos. La alquilonimina que se prefiere especialmente es la etilonimina. En lugar de una sola alquilonimina pueden emplearse también mezclas de diversas alquiloniminas.

15. Los óxidos de alquileno c) preferidos corresponden a la fórmula



en la que

25. R<sub>1</sub> significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico con 2 átomos de carbono a lo sumo, un grupo hidroxialquílico con 2 átomos de carbono a lo sumo, un grupo alcoxílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o un radical fenílico,

30. y

= 7 =

# 372901

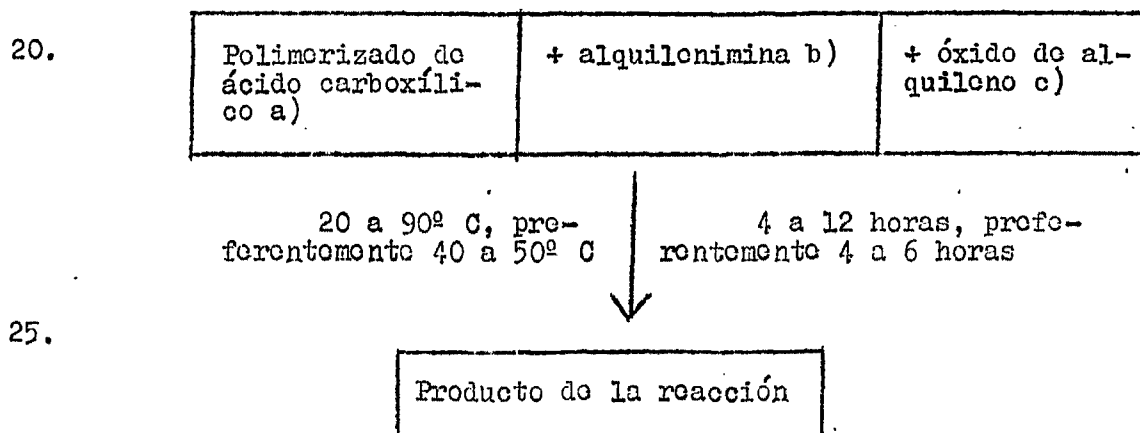


$R_4$  significa un átomo de hidrógeno o, junto con  $R_3$ , un radical n-butilónico.

5. El componente c) puede ser pues, por ejemplo, óxido de ciclohexano, óxido de estireno, éter n-butilglicídico, óxido de 1,2-butileno o, preferentemente, óxido de etileno y, en particular, óxido de propileno.

10. Los productos de reacción preferidos a base de los componentes a), b) y c) se preparan, por ejemplo, a partir de ácido poliacrílico, etilenimina y óxido de propileno o a partir de un copolimerizado de ácido acrílico/acrilamida, etilenimina y óxido de propileno. Para ello se utilizan convenientemente alrededor de 1 equivalente molar de etilenimina y 1 a 2 equivalentes molares de óxido de propileno.

15. Estos productos de reacción se obtienen haciendo reaccionar el polimerizado a) con la alquilenimina b) y el óxido de alquileno c). Para ello se procede fundamentalmente según este esquema:



30. Las cantidades relativas de los componentes b) y c) se calculan a base del número de grupos de ácido carboxílico del componente c). El número de los grupos existentes de ácido carboxílico puede calcularse con facili-

372901



dad por la naturaleza y la cantidad de los monómeros empleados para la preparación del polimerizado a). Aunque para la preparación de estos productos de reacción se emplea de preferencia tan sólo una alquilenimina y un óxido de alquileno, también es posible emplear mezclas de varias alquileniminas o varios óxidos de alquileno. Así, por ejemplo, como componente de óxido de alquileno c) pueden utilizarse mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno. En lugar de hacerlos reaccionar como mezclas, pueden introducirse también consecutivamente en la reacción componentes b) o c) distintos.

De preferencia la reacción se lleva a cabo en medio acuoso. La cantidad de agua que se utiliza se elige preferentemente de modo que el producto final de la reacción presente un contenido de materia seca de 5 a 50 %, en peso. Los productos de reacción de peso molecular más bajo pueden prepararse en concentraciones más altas (por ejemplo, con un contenido de materia seca hasta el 50 % en peso), mientras que los productos de reacción de peso molecular más alto pueden prepararse en concentración más baja.

La estructura exacta de los productos de reacción de este invento no está establecida con seguridad. No obstante, se asume que la alquilenimina reacciona con los grupos carboxílicos del polimerizado a) y luego el óxido de alquileno reacciona con los radicales alquilenimínicos y los grupos carboxílicos que han quedado todavía.

El primer paso para preparar estos productos de reacción es la polimerización de los monómeros que los convierte en los polimerizados a), lo cual ya se ha des-

372901



- crito antes. Luego, por lo general, se añaden las alquil-  
nimas y los óxidos de alquileo a una solución o disper-  
sión acuosa del polimerizado a). La adición de los compo-  
nentes b) y c) pueden efectuarse al mismo tiempo o de modo  
5. consecutivo y en tal caso por cualquier orden de sucesión,  
pero si la adición no es simultánea se prefiere añadir a  
la mezcla reaccional primeramente el componente b) y luego  
el componente c). A continuación se calienta la mezcla acu-  
sa de los componentes a), b) y c), de conveniencia a tem-  
10. peratura de 20 a 90° C y preferentemente de 40 a 50° C,  
y se mantiene esta temperatura durante 4 a 12 horas y pre-  
ferentemente durante 4 a 6 horas. La buena agitación de  
la mezcla reaccional y la actuación bajo nitrógeno han de-  
mostrado ser ventajosas. Siempre que el polimerizado a)  
15. se haga reaccionar primeramente con el óxido de alquileo  
c) y sólo después con la alquilonimina b), es ventajoso in-  
troducir el componente b) en forma de una sal amónica (por  
ejemplo, en forma de perclorato). En otra variante para  
preparar los productos de reacción, se hace reaccionar pri-  
20. meramente el componente b) con el componente c) y sólo en  
una segunda etapa con el polimerizado a).

- El campo deseado de pH de los productos de la reac-  
ción puede ampliarse si, utilizando una cantidad suficien-  
te de alquilonimina y óxido de alquileo, se pasan prácti-  
camente todos los grupos carboxílicos a la forma de éster.  
25. Cuando esto no sea factible, porque el producto de reac-  
ción que se haya de formar exija la utilización solamente de  
0,4 a 1 equivalente molar de alquilonimina por grupo de  
ácido carboxílico, los grupos de ácido carboxílico que  
30. queden libres pueden neutralizarse por un tratamiento pos-

372901



terior con un óxido de alquileño.

Según el tipo de acción que se persiga, los productos de reacción de este invento pueden emplearse en diferentes puntos del curso de la fabricación del papel.

5. Si el producto de reacción ha de utilizarse como agente de desagüe o como agente para aumentar el poder de retención (agente retentor), se le añade a la pasta de papel inmediatamente antes de cargar la tola metálica sin fin de la máquina papelera; por ejemplo, en la caja de entrada de la máquina o en la bomba de alotas. Los agentes para aumentar la resistencia al desgarramiento en húmedo pueden añadirse a la pasta de papel en cualquier punto antes de la formación de la hoja, por ejemplo en el desintegrador de pulpa de pasta seca o en la máquina holandesa, en la
- 10.
15. bomba de alotas o en la caja de entrada de la máquina papelera.

- Siempre que el producto de reacción de este invento se emplee para separar los componentes finos de la fibra o como agente de flotación, se le agrega preferentemente al agua residual de la criba, antes de devolver ésta a la máquina papelera o descargarla. La cantidad que se utilice del producto de reacción de este invento depende en gran medida de la naturaleza de la carga empleada de pasta de papel, de la función pretendida para el producto de reacción y de la mejora que se desee. Normalmente han demostrado ser ventajosas cantidades de 20 a 100 g por
- 20.
  25. kg de carga de pasta de papel.

- En los ejemplos que siguen, las partes y los porcentajes, mientras no se advierta otra cosa, significan
30. partes en peso y porcentajes en peso.

= 11 =  
372901



Ejemplo 1

5. Se diluyen con 143 g de agua 72 g de una solución acuosa al 10 % de ácido poliacrílico que tiene una viscosidad fundamental (viscosidad intrínseca) de 3,6 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico. Se calienta la mezcla a 40° C y se añaden al mismo tiempo 4,3 g de etilnimina y 11,6 g de óxido de propileno. Se mantiene la mezcla reaccional durante 5 horas a la temperatura de 40 a 50° C y luego se la acidifica con 3 g de ácido clorhídrico al 37 %. Se obtienen 234 g de una solución limpiada, ligeramente amarilla, con una viscosidad Gardner de P a 25° C.

Ejemplo 2

15. Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 1, con la salvedad de que primeramente se añade la etilnimina y al cabo de 5 minutos se añade el óxido de propileno. Se obtiene un producto con las mismas propiedades que en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3 a 9

20. Se procede tal como se ha indicado en el Ejemplo 1, pero empleando un ácido poliacrílico con una viscosidad fundamental, a 25° C y en solución 2-n de hidróxido sódico, como en la tabla que sigue:

25.

Ejemplo nº	Viscosidad fundamental en dl/g
3	7,2
4	5,0
5	3,1
6	2,05

30.

372901



(continuación)

Ejemplo nº	Viscosidad fundamental en dl/g
7	1,56
8	0,66
9	0,44

5.

Ejemplo 10

10. Se calienta a temperatura de 40 a 45° C durante 3 horas una mezcla de 20 g de ácido metacrílico, 180 g de agua desionizada, 2,5 cc de una solución acuosa al 5 % de persulfato potásico y 0,25 cc de una solución acuosa de sulfito sódico. 86 g de la solución así obtenida se mezclan con 103 g de agua, 5,2 g de etilnimina y 11,6 g de óxido de propileno. Luego se mantiene la mezcla reaccional
15. a 45° C durante 6 horas. El producto de la reacción es una solución de color amarillo claro y con un contenido de materia seca de 10,1 %.

Ejemplo 11

20. Se hidrolizan a 90° C en 196,7 g de agua 6,6 g de un copolimerizado 1:1 de éter vinilotílico y anhídrido maleico (viscosidad fundamental: 2,8 dl/g en metiletilcetona a 25° C). Después del enfriamiento de la solución hasta 40° C, se añaden 3,6 g de etilnimina y 2,8 g de óxido de propileno. Se mantiene la mezcla a la temperatura de 40 a
25. 45° C durante 4 horas y luego se la enfría hasta 10° C y se añaden 1,85 g de óxido de etileno. A continuación se la calienta hasta 40° C, se mantiene esta temperatura durante 2 horas, se enfría la mezcla reaccional y se la acidifica con 2 g de ácido clorhídrico al 37 %. El producto de reacción
30. que así se obtiene es un gel ligeramente turbio, solu-

372901



ble en agua y con un contenido de materia seca de 7,35 %.  
El rendimiento asciende a 215 g.

Ejemplo 12

5. Se copolimerizan a 40° C, durante 2 horas, 7,2 g de ácido acrílico y 4,8 g de acrilamida en 108 g de agua, en presencia de 5 mg de persulfato potásico y 5 mg de sulfito sódico. El copolimerizado resultante se diluye con 143 g de agua y se ajusta la temperatura a 40° C. A continuación se añaden 4,38 g de etilenimina y 11,6 g de óxido de propileno.
10. Después de un período de reacción de 5 horas a temperatura de 40 a 45° C, se acidifica con 5 g de ácido clorhídrico al 37 %. Como producto de la reacción se obtiene un gel turbio, soluble en agua.

Ejemplo 13

15. A 45° C, se copolimerizan en 210 g de agua y en presencia de 0,5 % de persulfato potásico y 0,5 % de sulfito sódico 11,9 g de acrilato de dietilaminoctilo, cuaternizado con sulfato de dimetilo, y 11,5 g de ácido acrílico. 117 g de esta solución de copolimerizado se diluyen con 117 g de agua y a esta mezcla se añaden 3,45 g
20. de etilenimina y 9,3 g de óxido de propileno. Luego se mantiene la mezcla durante 5 horas a temperatura de 40 a 45° C. Se obtienen como producto de la reacción 240 g de una solución turbia y viscosa, soluble en agua.

Ejemplo 14

25. Se diluyen con 163,9 g de agua 86 g de una solución acuosa al 10 % de ácido polimetacrílico (viscosidad fundamental: 0,7 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico, a 25° C). Se eleva la temperatura hasta 40° C y se añaden
30. por un embudo de goteo 4,3 g de etilenimina y 11,6 g de



372901

5. óxido de propileno. Se mantiene la preparación de 45° C durante 3 horas y luego se la enfría hasta 10° C. Se agregan 2,2 g de óxido de etileno, se aumenta la temperatura en el curso de 1/2 hora hasta 40° C y se la mantiene a este nivel durante 3 horas. Se obtienen 265 g de una solución límpida, ligeramente amarilla y con un contenido de materia seca de 7,85 %, una viscosidad Gardner de A a 25° C y un pH de 6,8.

Ejemplo 15

10. Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 14, con la salvedad de emplearse un ácido poliacrílico con una viscosidad fundamental de 1,6 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico.

Ejemplo 16

15. Se dispersan en 251,1 g de agua 9,8 g de un copolimorizado de ácido acrílico/estireno que contiene 20 % molar de estireno. Se añaden a 40° C, simultáneamente, 4,3 g de etilendiamina y 11,6 g de óxido de propileno y durante 4 horas se mantiene a la temperatura de 40 a 45° C la mezcla resultante. Luego se enfría la preparación hasta 10° C, se le añaden 2,2 g de óxido de etileno y se eleva la temperatura en el curso de media hora hasta 45° C. Se mantiene la preparación a esta temperatura durante 4 horas y luego se la acidifica con 6 g de ácido acético glacial.
20. Se obtienen 270 g de una solución ligeramente turbia, con un contenido de materia seca de 7,15 %, una viscosidad Gardner de A y un pH de 4,5 en solución al 1 %.

Ejemplo 17

30. Se copolimerizan a 55° C, durante 3 horas y empleando como catalizador 50 mg de persulfato potásico,

372901



- 10,5 g de 4-vinilpiridina y 7,2 g de ácido acrílico en 53,1 g de agua. El copolimerizado así obtenido se diluye con 281,7 g de agua y se acidifica con 6 g de ácido acético glacial. Se ajusta la temperatura a 40° C y se agregan 4,3 g de etilenoimina y 11,6 g de óxido de propileno. Se mantiene la preparación a temperatura de 45 a 50° C durante 6 horas y luego se le añaden 3,6 g de óxido de 1,2-butileno y se la mantiene durante tres horas a la temperatura de 45 a 50° C. Se obtienen 376 g de una solución parduzca, con un contenido de materia seca de 8,2 %.
- 5.
- 10.

Ejemplo 18

- Se diluyen con 116 g de agua 72 g de una solución acuosa al 10 % de ácido poliacrílico que tiene una viscosidad fundamental de 3,1 dl/g en solución 2-n de hidróxido de sodio. Se eleva la temperatura hasta 40-45° C y se añaden 7,19 g de N-etilaciridina y 5,8 g de óxido de propileno. Luego se mantiene la preparación de 45° C durante 6 horas y se la acidifica a continuación con 5 g de ácido clorhídrico al 37 %. Se obtiene una solución amarillenta y viscosa.
- 15.
- 20.

Ejemplo 19

- Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 18, con la salvedad de emplearse 8,6 g de N-aminoetilaciridina y 11,6 g de óxido de propileno.
- 25.

Ejemplo 20

- Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 18, con la salvedad de emplearse 8,7 g de N-etanolaciridina.
- 30.

Ejemplo 21

- Se diluyen con 72 g de agua 72 g (0,1 mol de ácido



- acrílico monómero) de una solución acuosa al 10 % de ácido poliacrílico con una viscosidad fundamental de 3,6 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico. Se aumenta la temperatura hasta 40° C y luego se añaden 1,7 g (0,04 moles) de etilenimina y se calienta la preparación durante tres horas a temperatura de 40 a 45° C. Se agregan 2,3 g (0,04 moles) de óxido de propileno, se vuelve a calentar la preparación a 40° C y se la mantiene a esta temperatura durante 6 horas. Luego se ajusta la mezcla a pH de 4,0 con ácido clorhídrico.
- 5.
- 10.

Ejemplo 22

- Se diluyen con 322 g de agua 11,35 g (0,05 moles de ácido acrílico monómero) de una solución acuosa al 31,6 % de ácido poliacrílico con una viscosidad fundamental de 0,44 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico a 25° C. Se remonta la temperatura hasta 40-45° C, se agregan 21,5 g (0,5 moles) de etilenimina y 11,6 g (0,2 moles) de óxido de propileno y se calienta la preparación durante 5 horas a temperatura de 40 a 45° C. Se obtienen 360 g de una solución amarillenta, límpida.
- 15.
- 20.

Ejemplo 23

- Se enfrían hasta 10° C 232 g de una solución acuosa al 3,1 % de ácido poliacrílico que tiene una viscosidad fundamental de 4,0 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico. Se aumenta la temperatura hasta 40° C en el curso de una hora y se la mantiene a este nivel durante unas 5 horas. Luego se diluye la preparación con 1,5 litros de agua y se la acidifica con 5 g de ácido clorhídrico al 37%. Se obtienen 1740 g de un gel límpido y con un contenido de materia seca de 0,97 %, el cual entra en diso-
- 25.
- 30.

372901



lución si se diluye todavía.

Ejemplo 24

5. Se calientan a temperatura de 45 a 50° C 74,5 g de una solución acuosa al 9,7 % de ácido poliacrílico (viscosidad fundamental: 2,8 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico a 25° C) y 164 g de agua. En el curso de tres minutos se agregan 4,3 g de etilnimina y 14,2 g de óxido de 1,2-butileno. Se mantiene la preparación durante 6 horas a temperatura de 45 a 50° C y luego se la acidifica con 5 g de ácido clorhídrico al 37 %. Se obtienen 251 g de un producto turbio, con un contenido de materia seca de 7,25 %, una viscosidad Gardner de A a 25° C y un pH de 5,9 en una solución al 1 %.
- 10.

Ejemplo 25

15. Se diluyen con 252 g de agua 74,5 g de una solución acuosa al 9,7 % de ácido poliacrílico (viscosidad fundamental: 2,84 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico) y luego se añaden 4,3 g de etilnimina y 24 g de óxido de estireno. Se calienta la preparación a 40-45° C, se la deja durante 6 horas a esta temperatura, se la acidifica luego con 5 g de ácido clorhídrico al 37 % y se la diluye con 200 g más de agua. Se obtienen 450 g de un producto turbio, que contiene una pequeña cantidad de un precipitado insoluble en agua.
- 20.

Ejemplo 26

25. Mientras se mantiene la temperatura entre 15 y 20° C, se añaden 3,7 g de etilnimina y 10,05 g de óxido de propileno a 216 g de una solución acuosa al 2,5 % de ácido poliacrílico (viscosidad fundamental: 7,2 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico a 25° C). Luego se man-
- 30.

372901



tieno la preparaci3n a 20° C durante 12 horas y a continuaci3n se la acidifica con 3 g de 1cido clorh3drico al 37 %. Se obtienen 225 g de un gel l3mpido, con un contenido de materia seca de 6,7 %.

5.

Ejemplo 27

Se diluyen con 143 g de agua 72 g de una soluci3n acuosa al 10 % de 1cido poliacr3lico que tieno una viscosidad fundamental de 3,3 dl/g en soluci3n 2-n de hidr3xido s3dico a 25° C. Se eleva la temperatura hasta 90° C y se a1adan 4,3 g de 3xido de propileno. Se mantiene la preparaci3n a 90° C durante 5 horas y luego se la acidifica con 5 g de 1cido clorh3drico al 37 %. Se obtienen 233 g de una soluci3n turbia, ligeramente amarilla, con un pH de 4,2 y un contenido de materia seca de 8,95 %.

10.

15.

Ejemplo 28

Se calientan a temperatura de 40 a 45° C durante 3 horas 232 g de una soluci3n acuosa al 3,1 % de 1cido poliacr3lico (viscosidad fundamental: 4,0 dl/g en hidr3xido s3dico 2-n a 25° C), 4,3 g de etilcnimina y 11,6 g de 3xido de propileno y luego se la enfria hasta 10° C. A continuaci3n se a1adan 2,2 g de 3xido de etileno, se calienta la preparaci3n a 40° C, se la deja a esta temperatura por 2 horas y luego se la acidifica con 3 g de 1cido clorh3drico al 37 %. Se obtienen 250 g de una soluci3n l3mpida, ligeramente amarilla y que tieno un contenido de materia seca de 6,8 % y una viscosidad Gardner menor de A en soluci3n al 1 %.

20.

25.

Ejemplo 29

Se diluyen con 140 g de agua 74,5 g de una soluci3n acuosa al 9,65 % de 1cido poliacr3lico (viscosidad

30.



- fundamental: 3,4 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico a 25° C). Se calienta la preparación a 40° C y se añaden 4,3 g de otilonimina y 11,6 g de óxido de propileno. Luego se deja la preparación a 45° C durante 5 horas, se la trata por adición de 3,6 g de óxido de 1,2-butileno y se la calienta durante 7 horas a temperatura de 40 a 45° C. A continuación se la acidifica con 3 g de ácido clorhídrico al 37 %. Se obtienen 235 g de una solución ligeramente turbia, que presenta un contenido de materia seca de 8,7 % y una viscosidad Gardner de B-C a pH de 5,7 en una solución al 1 % a 25° C.
- 5.
- 10.

Ejemplo 30

- Se procede como en el Ejemplo 29, con la salvedad de emplearse una solución de ácido poliacrílico con una viscosidad fundamental de 0,44 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico.
- 15.

Ejemplo 31

- Se calientan a 45° C 232 g de una solución acuosa al 3,1 % de ácido poliacrílico (viscosidad fundamental: 4,0 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico). Se añaden 4,3 g de otilonimina y 11,6 de óxido de propileno y se deja la preparación a 45° C durante 3 horas. Luego se le añaden 4,9 g de óxido de ciclohexano, se le calienta a 60° C durante 21 horas y se la acidifica con 3 g de ácido clorhídrico al 37 %. Se obtienen 252 g de una solución turbia, con un contenido de materia seca de 8,7 % y una viscosidad Gardner de C a pH de 5,2 a 25° C en solución al 1 %.
- 20.
- 25.

Ejemplo 32

- Se depositan en una caldera 344 g de una solución
- 30.

372901



- acuosa al 10 % de ácido polimetacrílico (viscosidad fundamental: 1,6 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico a 25° C). Se aumenta la temperatura hasta 40° C y se añaden 17,2 g de etilnimina y, simultáneamente, una mezcla de 11,6 g de óxido de propileno y 8,8 g de óxido de etileno. Se mantiene la preparación a temperatura de 40 a 45° C durante 3 horas, se le agregan 12 g de ácido acético glacial y una mezcla de 11,6 g de óxido de propileno y 8,8 g de óxido de etileno y se la calienta a 45° C durante 3 horas. Luego se la trata con 14,4 g de óxido de 1,2-butileno, se deja reaccionar a 45° C durante 4 horas la mezcla resultante y se la acidifica con 12 g de ácido acético glacial. Se obtienen 440 g de una solución amarillenta, ligeramente turbia, con un contenido de materia seca de 20,5 %, una viscosidad Gardner de B a 25° C y un pH de 5,4 en solución al 1 %.
- 5.
- 10.
- 15.

Ejemplo 33

- Se depositan en una caldera 344 g de una solución acuosa al 10 % de ácido polimetacrílico y se eleva la temperatura hasta 40° C. Se añaden 17,2 g de etilnimina y simultáneamente 23,2 g de óxido de propileno y se calienta la preparación durante 3 horas a temperatura de 40 a 45° C. Se agregan 9,8 g de ácido sulfúrico al 48 % y 23,2 g de óxido de propileno y se mantiene la preparación a 45° C durante tres horas. Luego se añaden 14,4 g de óxido de 1,2-butileno, se deja reaccionar a 45° C la mezcla resultante, durante 4 horas, y se la acidifica con 9,8 g de ácido sulfúrico al 98 %. Se obtienen 440 g de una solución límpida, con un contenido de materia seca del 23,5 % y una viscosidad Gardner menor de A a 25° C y pH de 2,4
- 20.
- 25.
- 30.

372901



en solución al 1 %.

Ejemplo 34

5. Se procede tal como se ha descrito en el Ejemplo 33, con la salvedad de emplearse 13 g de ácido fosfórico al 100 % en vez del ácido sulfúrico al 98 %. El producto resultante es una solución límpida con una viscosidad Gardner menor de A a 25° C y pH de 4,2 en solución al 1 %.

Ejemplo 35

10. Se diluyen con 272,7 g de agua 72 g de una solución acuosa al 10 % de ácido poliacrílico (viscosidad fundamental: 4,0 dl/g en solución 2-n de hidróxido sódico a 25° C). Se eleva la temperatura hasta 40° C y se añaden 4,3 g de etilendiamina y 26 g de éter n-butilglicídico. Se mantiene la preparación durante 8 horas a temperatura de 40 a 45° C, se la diluye luego con 3,0 litros de agua y se la acidifica con 9,8 g de ácido clorhídrico al 37 %. Se obtienen 3380 g de una solución viscosa, amarillenta y con un contenido de materia seca de 0,85 %.

Ejemplo 36

20. A una solución de 17,2 g de ácido metacrílico (que contiene 0,1 % de monometoxihidroquinona) en 149,5 cc de agua se añaden 0,85 g de sulfato sódico, 0,2 cc de solución 2-n de hidróxido sódico y 0,5 g de un polipropilenglicol de peso molecular medio 1025. Se calienta la mezcla durante 30 minutos a 70° C, bajo nitrógeno, y luego se le añade una solución de 0,0069 g de sulfito sódico en 10 cc de agua, a lo que sigue una solución de 0,069 g de persulfato potásico en 10 cc de agua. Se mantiene la temperatura a 70° C por dos horas más y luego se diluye con agua la mezcla reaccional hasta un volumen de 650 cc.

372901



- A estos 650 cc de solución acuosa de ácido polimetacrílico se añaden, en el curso de 20 minutos, agitando bien y mientras se mantiene la temperatura a 45° C, una mezcla de 4,3 g de etiliminina y 5,7 g de propiliminina
5. y al mismo tiempo 11,6 g de óxido de propileno. Al cabo de tres horas de agitación a 45° C, se agregan 6 g de ácido acético glacial, a los que siguen otros 11,6 g de óxido de propileno, y se agita la mezcla a 45° C durante tres horas más. Se agregan entonces en el curso de 15
10. minutos 7,2 g de óxido de 1,2-butileno y se agita la mezcla a 45° C durante 4 horas. Por último, se añaden todavía 6 g de ácido acético glacial al mismo tiempo que se enfría. Se obtiene una solución límpida, ligeramente viscosa.

15.

Ejemplo 37

- Se procede igual que se ha descrito en el Ejemplo 35, con la salvedad de que se reemplazan los 5,7 g de propiliminina por 7,1 g de 1,2-butiliminina. Se obtiene una solución ligeramente turbia, pero menos viscosa que
20. en el Ejemplo 36.

Ejemplo 38

- Se prepara ácido polimetacrílico igual que se ha descrito en el Ejemplo 36, pero con la salvedad de emplearse 0,103 g de sulfito sódico y 0,103 g de persulfato potásico. A 340 cc de esta solución acuosa de ácido polimetacrílico se añaden 8,6 g de etiliminina y simultáneamente
25. 5,9 g de 2,3-epoxi-1-propanol, bajo nitrógeno, agitando bien y manteniendo la temperatura a 45° C. Al cabo de 10 minutos queda terminada la adición y se mantiene la temperatura a 45° C por dos horas más. Luego se agregan 18 g
- 30.

372901



de ácido acético glacial. Se obtiene una solución viscosa ligeramente turbia.

Ejemplo 39

5. A una solución de 36 g de ácido acrílico (que contiene 0,5 % de monometoxihidroquinona) en 324,5 g de agua se añaden 0,4324 g de persulfato potásico y 0,0432 g de sulfito sódico. Desde el principio, se mantiene la mezcla reaccional bajo nitrógeno y se la agita bien, al mismo tiempo que se mantiene la temperatura a 40° C. Al cabo de 2 1/2 horas a la temperatura de 40 a 45° C, se obtiene una solución de ácido poliacrílico.

10. En el curso de 45 minutos, a 25° C y bajo nitrógeno, se añaden 29 g de óxido de 1,2-propileno a una solución de 21,5 g de etilenimina en 165,9 g de agua. Se agita la mezcla durante 30 minutos, y se obtiene así una solución de N-(2-propanol)-aciridina.

15. A 360 cc de la solución acuosa de ácido poliacrílico se añaden en el curso de 3 horas, bajo nitrógeno, agitando bien y mientras se mantiene la temperatura de 45 a 55° C, 215 g de la solución acuosa de N-(2-propanol)-aciridina. Luego se mantiene la temperatura a 55° C durante 8 horas, se añaden 10,2 g de ácido clorhídrico al 37 % y se agita la mezcla a 55° C durante 1 1/2 horas. Se obtiene una solución viscosa de color amarillo verdoso.

20. Ejemplo 40

25. A 280 cc de una solución acuosa de ácido poliacrílico, preparada según el Ejemplo 39, se añaden en el curso de 15 minutos, a 30° C y bajo nitrógeno, 14,5 g de óxido de 1,2-propileno. Se agita la mezcla a dicha temperatura durante una hora y a 45° C durante 2 horas y, des-
- 30.

372901



pués de diluirla con 116,2 cc de agua, se le añade en el curso de una hora, a 45° C, con agitación y bajo nitrógeno una solución acuosa de perclorato de aciridina (para la preparación, véase más abajo). Manteniendo la mezcla a dicha temperatura durante cuatro horas, se obtiene una solución ligeramente viscosa, de color débilmente amarillo.

- 5.
- El perclorato de aciridina se obtiene añadiendo a una solución de 10,81 g de etilenimina en 100 cc de agua, en el curso de 1 1/2 horas, a 25° C y mientras se agita y se refrigera, 35,9 g de ácido perclórico al 70 %. La solución de perclorato de aciridina que así resulta debe emplearse dentro de las 24 horas, lo cual vale también para los productos de partida utilizados en los Ejemplos 36 a 39.

15. Ejemplo 41

- Se depositan en dos vasos distintos de precipitados 400 cc de una suspensión al 1 % de pasta de madera para papel (con un grado de molturación de 150 según el patrón canadiense) y 400 cc de una solución al 0,001 % de uno de los productos de reacción según este invento. Se ajusta el pH al mismo valor con ácido clorhídrico o con solución de hidróxido sódico. Luego se añade en el curso de un minuto la solución del producto de reacción a la suspensión de pasta de papel y se agita la mezcla durante 20 minutos. A continuación se filtra la mezcla por succión en un papel de filtro Whatman nº 4. Se mide el tiempo que transcurre desde el momento en que se vierte sobre el filtro la suspensión de pasta de papel hasta el momento en que el vacío ha bajado hasta 10 mm de la columna de mercurio. Los valores típicos para suspensiones de pasta de
- 20.
- 25.
- 30.



# 372901

papel que no contienen adiciones de los productos de reacción son de 600 a 1000 segundos. Sin embargo, la mezcla que contiene el producto de reacción según el Ejemplo 38 en la concentración que se ha indicado antes, tiene un tiempo de desague de 55 a 65 segundos solamente.

5.

### Ejemplo 42

Se ensayan como agentes de desague productos de reacción seleccionados de los Ejemplos 1 a 30. El ensayo se realiza a escala de laboratorio en una máquina papelera en la que la longitud de la tela metálica sin fin desde el dispositivo de remanso hasta la prensa levadora es de 158 cm. La masa de ensayo se compone de 20 % de pasta de papel sulfítica blanqueada y 80 % de celulosa de madera y tiene un grado de molturación de 150 según el patrón canadiense.

10.

15.

Se ajusta la masa a un pH de 5,7 o 8 y se aportan los productos a la bomba de aletas. El dictamen de los productos de reacción se establece por medición de la distancia desde el dispositivo de remanso hasta la línea de agua. La línea de agua es el punto de la máquina papelera donde la masa pierde su brillo de líquido y asume un aspecto mate, casi como seco. Los resultados están expuestos en la tabla I.

20.

Producto según el Ejemplo nº	Línea de agua (en cm)			
	pH 5	pH 7	pH 8	Muestra en blanco
3	38,1	40,6	68,6	114,2 a 122,0
5	50,8	66,0	44	109,2 a 124,5

372901



(continuación)

Producto según el Ejemplo nº	Línea de agua (on cm)			
	PH 5	PH 7	PH 8	Muestra en blanco
8	66,0	88,9	45	109,2 a 124,5
11	-	33,0	45,7	111,9
13	-	60,9	68,6	122,0
14	-	66,0	81,3	122,0
18	43,2	66,0	106,7	116,9
21	60,9	81,3	-	122,0
23	-	40,6	68,6	122,0
28	-	43,2	55,8	111,9
29	-	43,2	48,2	111,9

Ejemplo 43

15. 200 cc de una pasta blanqueada de papel kraft se sauden con 0,4 ppm de productos de reacción seleccionados de los seleccionados de los Ejemplos 1 a 30, a una presión de aire de 1,4 kg/cm<sup>2</sup>. Se vierte luego esta solución en un embudo separador, en el que se dejan flotar en la superficie de la solución los componentes de fibra finos.
20. Luego se descarga el líquido inferior y se le juzga comparándolo con una solución patrón de contenido conocido de componentes de fibra finos. Complementariamente se ensaya en condiciones idénticas un producto de poliacrilamida, corriente, en el comercio, para este empleo. El resultado de la poliacrilamida puede verse comparando con los resultados que se obtienen con los productos de acrilamida de ácido acrílico según el Ejemplo 12.
- 25.

TABLA II

30. Acción de los productos de reacción sobre la relación de

372901



flotación en la pasta blanqueada de papel kraft

Producto según el Ejemplo nº	% de componentes de fibra en las aguas residuales de la criba
5. Prueba on blanco	100
12	10 a 20
23	30
24	30
31	30
10. Poliacrilamida	80

Ejemplo 44

Se preparan 2,5 g de hojas a mano a partir de una carga compuesta por pasta blanqueada de papel kraft y productos de reacción seleccionados de este invento. A cada kg de carga se añaden 10 g de productos de reacción. Las hojas se hacen sobre una criba, se prensan, y se secan. Luego se las endurece a 130° C durante 10 minutos y se las acondiciona durante 24 horas a 23° C y con una humedad relativa del aire de 50 %. Para fines de comparación, se preparan muestras con un producto de reacción conocido a base de poliamida y epíclorohidrina. Se comprueba según las normas TAPPI T 456-49 y T 409-99 la resistencia al desgarramiento en seco y en húmedo.

25.

TABLA III

Acción de los productos de reacción sobre la resistencia al desgarramiento en húmedo y en seco

372901



Producto según el Ejemplo nº	Resistencia al desgarrar en húmedo, en % de la resistencia al desgarrar en seco	Resistencia al desgarrar en seco (en g/cm)
12	30	19,5
26	15	12,05
Producto de condensación de poliamida y opiclorohidrina	27	14,2

Ejemplo 45

En una máquina papelera de laboratorio y con pH de 5 a 5,5 se elabora una carga de fibra que contiene 90 partes de celulosa sulfítica blanqueada, de grado de molturación 400 según el patrón canadiense, y 10 partes de dióxido de titanio. La adición de productos de reacción seleccionados de los que se han descrito en los Ejemplos 1 a 30, se realiza en la caja de entrada de la máquina, en dosis de 63, 126 y 252 g por 1000 kg de carga de fibra seca. El poder de los productos para retener el dióxido de titanio se determinó según el procedimiento patrón TAPPI T 413 ts-66.

TABLA IV

Producto según el Ejemplo nº	% de retención del dióxido de titanio		
	63 g de producto por 1000 kg de carga	126 g de producto por 1000 kg de carga	252 g de producto por 1000 kg de carga
9	75	78	81
14	54	74	78

372901



(continuación tabla IV)

Producto según el Ejemplo nº	% de retención del dióxido de titanio		
	63 g de producto por 1000 kg de carga	126 g de producto por 1000 kg de carga	252 g de producto por 1000 kg de carga
15	61	75	81
24	31	78	81
29	39	81	82
30	30	55	78
Muestra en blanco	12	12	12

= . =

N O T A

15.

Descrito el objeto de la invención se declaran nuevas las siguientes reivindicaciones con prioridad patente estadounidense serial nº 771.356 del 28.10.68 y suiza nº 14780/69 del 1.10.69.

20.

1.- Procedimiento para la preparación de un producto de reacción soluble en agua hasta dispersable en agua, a base de un polimerizado de ácido carboxílico, de alquilonimina y de óxido de alquileo, caracterizado por calentarse a temperatura de 20 a 90° C en medio acuosa y durante

25.

4 a 12 horas:

a) un polimerizado soluble en agua hasta dispersable en agua, el cual contiene grupos carboxílicos de ácidos carboxílicos insaturados alfa,beta-etilónicamente y con 3 a 5 átomos de carbono, con

30.

b) 0,4 a 10 equivalentes molares, por grupo de áci-

372901



5. do carboxílico del polimerizado a), de una alquilamina, a lo menos, con 2 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica y que eventualmente está N-substituida por un grupo alquílico, aminoalquílico o hidroxialquílico con 4 átomos de carbono a lo sumo, o su sal de ácido; y
- c) 0,4 a 10 equivalentes molares, por grupo de ácido carboxílico del polimerizado a), de un óxido de alquileno, a lo menos, con 2 a 4 átomos de carbono en la cadena alquílica y que eventualmente está substituido por un grupo hidroxílico, un grupo alcoílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o un radical bencénico o en el que la agrupación de óxido de alquileno forma una parte de un anillo ciclohexánico.
- 10.
- 15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse en calidad de polimerizado a):

20. 1) un homopolimerizado de un ácido monocarboxílico insaturado alfa,beta-etilénicamente y con 3 ó 4 átomos de carbono;
- 2) un copolimerizado de varios ácidos carboxílicos insaturados alfa,beta-etilénicamente y con 3 a 5 átomos de carbono;
25. o bien
- 3) un copolimerizado de ácidos carboxílicos insaturados alfa,beta-etilénicamente y con 3 a 5 átomos de carbono y de otro comonomero insaturado alfa,beta-etilénicamente.

30. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2,

372901



caracterizado por emplearse un polimerizado a) con una viscosidad fundamental, en solución 2-n de hidróxido sódico a 25° C, de 0,30 a 3 dl/g.

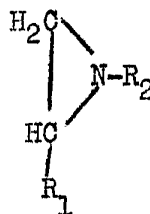
5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por emplearse, en calidad de polimerizado a), un polimerizado en que los grupos de ácido carboxílico proceden del ácido acrílico o del ácido metacrílico.

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por emplearse, en calidad de polimerizado a), ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico.

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por emplearse, en calidad de polimerizado a), un copolimerizado de un ácido carboxílico insaturado alfa,beta-etilénicamente y con 3 a 5 átomos de carbono y a lo menos otro comonomero insaturado alfa,beta-etilénicamente.

20. 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por emplearse, en calidad de polimerizado a), un copolimerizado de ácido acrílico, metacrílico o maleico y un éster de ácido acrílico o metacrílico, una acrilamida, un éter vinílico, estireno o vinilpiridina.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b), una alquilamina de la fórmula



en la que

30.  $\text{R}_1$  significa un átomo de hidrógeno o un grupo

372901



alquílico con 2 átomos de carbono a lo sumo

y

R<sub>2</sub> significa un grupo alquílico, hidroxialquílico o aminoalquílico con 3 átomos de carbono a lo sumo o, de preferencia, un átomo de hidrógeno.

5.

9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por emplearse, en calidad de componente b), la etilonimina.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por emplearse, en calidad de componente c), un óxido de alquileo de la fórmula

10.



15.

donde

R<sub>3</sub> significa un átomo de hidrógeno, un grupo alquílico con 2 átomos de carbono a lo sumo, un grupo hidroxialquílico con 2 átomos de carbono a lo sumo, un grupo alcoílico con 4 átomos de carbono a lo sumo o un radical fenílico; y R<sub>4</sub> significa un átomo de hidrógeno o, junto con R<sub>3</sub>, un radical n-butílico.

20.

11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por emplearse, en calidad de componente c), el óxido de propileno o el óxido de etileno.

25.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 5, 9 y 11, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí ácido poliacrílico, etilenimina y óxido de propileno.

30.



- 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por emplearse para la reacción alrededor de 1 equivalente molar de etilenimina y 1 a 2 equivalentes molares de óxido de propileno.
5. 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 7, 9 y 11, caracterizado por hacerse reaccionar entre sí un copolimerizado de ácido acrílico/acrilamida, etilenimina y óxido de propileno.
10. 15.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por calentarse la mezcla reaccional a temperatura de 40 a 50° C durante 4 a 6 horas.
- 16.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado por calentarse la mezcla reaccional a temperatura de 40 a 50° C durante 4 a 6 horas.
15. 17.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por hacerse reaccionar la mezcla con una segunda cantidad del óxido de alquileo c).
- 18.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por hacerse reaccionar la mezcla con una segunda cantidad del óxido de alquileo c).
20. 19.- Procedimiento para la preparación de un producto de reacción soluble en agua.
- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva, que consta de treinta y tres hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.
- 25.

Madrid, a 27 de octubre de 1.969

p. a.

P. D. JAUME ISERT  
Firmado: JOSÉ RODRÍGUEZ