

S/Ref: Case G-13.
N/Ref: O.G. 23.350.-MCN.-



22

PATENTE DE INVENCION

405103

Int. Cl. Co. 8B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN CUERPO PER
FILADO DE PULULANO".

Solicitante: La Compañia japonesa: HAYASHIBARA BIOCHEMICAL
LABORATORIES, INCORPORATED, con domicilio en-
2-3, 1-chome, Shimoishii - Okayama-shi - - -
OKAYAMA-KEN (Japón).

Inventores: D. Hiromi Hijiya,)
D. Makoto Shiosaka,) (Ambos japoneses.

405 103

22



5. El pululano, un polisacárido hidrosoluble producido por la Pullularia pullulans a partir de medios de cultivo convencionales y consistente en unidades repetidoras de maltotriosa unidas por enlaces α -1,6, puede ser conformado por moldeo por compresión o extrusión a elevada temperatura o por evaporación del agua de sus soluciones acuosas para formar cuerpos perfilados, tales como películas o revestimientos que son prácticamente impermeables al oxígeno atmosférico en capas delgadas y no se ven afectadas por los aceites ni las grasas con el fin de constituir unos materiales muy útiles para embalar alimentos, productos farmacéuticos, y otros materiales sensibles al oxígeno. El pululano es comestible y biodegradable.

10. Esta invención se refiere al pululano, y particularmente a cuerpos perfilados de pululano y a su uso.

15. El pululano es un polisacárido consistente en unidades de maltotriosa unidas por enlaces α -1,6. Según se ha descrito por H. Bender y otros (Biochim. Biophys. Acta 36 [1959] 309) y S. Ueda (Kogyo Kagaku Zasshi 67 [1964] 757, el pululano es producido por cepas de Pullularia o Dematium que crecen sobre medios de cultivo convencionales, y es recuperado fácilmente del medio de cultivo a causa de su insolubilidad en el metanol. Aunque este material ha sido conocido durante un período de tiempo relativamente largo, el mismo no ha hallado una aplicación práctica hasta la fecha.

20. Se ha descubierto ahora que se puede convertir fácilmente el pululano en cuerpos perfilados que tienen valiosas propiedades. El material es hidrosoluble, comestible, y biodegradable. Puede ser transformado en cuerpos

25.

30.

405 103



5. perfilados disolviéndolo en agua, imprimiendo a la solución acuosa una forma deseada, y retirando entonces toda o la mayor parte de agua. De este modo se prepara películas por colada de una solución acuosa de pululano sobre un sustrato horizontal, plano, y evaporando el agua. Se produce otras formas con paredes delgadas que tienen unas dimensiones de longitud y anchura que son muchas veces mayores que el espesor del cuerpo de un modo análogo, esencialmente convencional. El pululano es pseudo-termoplástico y por ello puede ser moldeado por compresión o extruido a elevada temperatura.

10.

Las películas y hojas de pululano son transparentes e incoloras, y las superficies libres formadas por evaporación del agua de una solución de pululano tienen un brillo elevado. La resistencia a la tracción de los cuerpos perfilados de pululano es del mismo orden de magnitud que la de la celulosa regenerada (Celofana) y puede ser más elevada con bajo contenido de humedad. Las películas y hojas de pululano son plegables y tienen una elevada resistencia al plegado repetido. Las propiedades mecánicas y ópticas del material no se ven perjudicadas por el envejecimiento y almacenamiento a muy baja o muy alta humedad relativa. Aunque el material es soluble incluso en agua fría, no se hace viscoso cuando se expone a una atmósfera húmeda. No se vuelve quebradizo a temperaturas tan bajas como de -10°C . No se ve afectado por el aceite y es insoluble en muchos disolventes orgánicos comunes. No retiene las cargas de electricidad estática y no soporta fácilmente el crecimiento de microorganismos.

15.

20.

25.

30. Incluso las películas muy finas de pululano son

405103

22 JUL 1972



prácticamente impermeables al oxígeno atmosférico. El material es relativamente permeable al vapor de agua.

5. Como es inherente en la citada lista de propiedades, las películas, revestimientos, hojas y similares de pululano son valiosos materiales de embalaje, particularmente para materiales que necesitan ser protegidos contra el oxígeno atmosférico. Si se precisa también la protección contra la humedad atmosférica, la misma puede ser conseguida con una envuelta secundaria u otros polímeros disponibles tal como el polietileno. Se prepara unos revestimientos conformados de pululano por pulverización del objeto a proteger con una solución acuosa de pululano y evaporando posteriormente o retirando de otro modo el agua. Según se ha mostrado más adelante, una envuelta con
10. gelada preparada refrigerando rápidamente una solución acuosa de pululano tiene unas propiedades muy similares a las de una hoja de pululano prácticamente desprovista de agua.
- 15.

20. El pululano es compatible con otros polímeros formadores de película, hidrosolubles, tal como la amilosa, el alcohol polivinílico, y la gelatina, y se prepara unos cuerpos perfilados consistentes en mezclas de pululano con tales otros ingredientes formadores de película del mismo modo que los cuerpos de pululano anteriormente
25. descritos, es decir, por moldeo mediante compresión de una mezcla íntima, en partículas de los ingredientes, o por evaporación del agua de una solución acuosa común. Se conserva las valiosas propiedades del pululano en un grado importante si no contienen las mezclas más del 120% de amilosa, 100% de alcohol polivinílico, y/o 150% de
- 30.

405 103

22



gelatina, basado en el peso del pululano de la mezcla. Los efectos de los ingredientes adicionales formadores de película sobre las propiedades mecánicas, ópticas, y físicas del pululano serán ilustrados más adelante mediante ejemplos específicos.

5.

Los cuerpos consistentes esencialmente en pululano o en mezclas de pululano con amilosa, alcohol polivinílico, y/o gelatina pueden ser plastificadas por medio de alcoholes polivalentes. Aunque puede ser empleado cualquier alcohol polivalente como plastificante para los cuerpos -- perfilados de pululano o sus mezclas descritas anteriormente, el maltitol, sorbitol, y el glicerol han resultado --- ser los más eficaces. Las calidades hidrosolubles del alcohol polivinílico actúan también como plastificantes. Las cantidades de plastificante empleadas dependen de la naturaleza de los ingredientes polímeros, del resultado que se desea conseguir, y de la naturaleza del plastificante. Generalmente, no se observa un cambio importante en las propiedades con menos del 1% de plastificante, basado en el -- peso del cuerpo perfilado, y se pierde algunas de las propiedades deseables del pululano cuando la concentración de plastificante rebasa el 20% del peso del cuerpo a menos -- que estén presentes cantidades relativamente grandes de -- gelatina.

10.

15.

20.

25.

30.

Las películas y revestimientos de pululano son -- superiores a las películas de amilosa en su resistencia -- al envejecimiento, en sus propiedades ópticas, en su impermeabilidad al oxígeno, y en su facultad de disolverse en -- el agua rápidamente y sin dejar trazas. Típicamente, una -- película de pululano de hasta 0;2 mm. de espesor desaparece

405 103

22 JUL



5. en contacto con el agua a 30°C dentro de una fracción de un minuto, y la cadencia de disolución aumenta con la temperatura del agua. No se reduce materialmente por combinación con los materiales formadores de película mencionados más arriba en las cantidades especificadas.

10. El grado de polimerización y el peso molecular del pululano varían con la cepa específica de Pullularia empleada en la preparación del polisacárido. El pululano que tiene un peso molecular de aproximadamente 250.000 ha resultado producir cuerpos perfilados de la resistencia mecánica más deseable produciendo al mismo tiempo soluciones acuosas de una viscosidad relativamente elevada. Se pierde algo de la resistencia mecánica en los pululanos de peso molecular inferior, tal como de 50.000, pero se prepara fácilmente soluciones acuosas más concentradas. Las soluciones acuosas empleadas en la fabricación de las películas y otras formas predominantemente bidimensionales de pululano contienen preferentemente del 3 al 10% del material, y pueden contener adicionalmente 15. amilosa, alcohol polivinílico, y/o gelatina.

20. Se prepara unas soluciones relativamente concentradas de pululano más convenientemente a partir del pululano recuperado de un medio de cultivo sin secado. Tal pululano húmedo se dispersa fácilmente en agua caliente. El pululano completamente seco en piezas, de un espesor importante puede precisar una temperatura tan elevada como de 120°C o incluso más para disolverse dentro de un breve período de tiempo.

25. Las películas pueden ser coladas a partir de soluciones acuosas que contienen 5% de pululano de un 30.

405 103 22 JUL 1972



5. peso molecular de 250.000 sobre placas de vidrio o metal-lisas de un modo convencional, y se puede ajustar la viscosidad de la solución de colada variando la concentra-ción y/o temperatura para producir películas del espesor-deseado en seco. El revestimiento fluido colocado inicial-mente puede ser secado por una corriente de aire caliente cuya temperatura no es crítica. No se produce turbidez -- incluso a una temperatura del aire relativamente elevada. Las soluciones de pululano viscosas tienden a ocluir el -

10. aire en burbujas muy pequeñas, y tales burbujas deben ser eliminadas mediante la aplicación del vacío a la solución de colada si hay que producir una película muy delgada -- desprovista de picaduras y defectos visibles.

15. Evidentemente, otros métodos convencionales de-formar películas a partir de soluciones de los ingredien-tes formadores de películas en disolventes volátiles son-también aplicables al pululano y sus mezclas descritas -- más arriba. Se prepara fácilmente por colada películas -- que tienen un espesor de 0,01 a 0,2 mm.

20. Una película de pululano de 0,1 mm. de espesor-transmite típicamente el 95% de la luz solar incidente, - tiene una resistencia a la tracción de 7 - 8 kg/mm², un - alargamiento del 8 al 20%, y una resistencia al plegado - repetido de 800 - 900 ciclos de plegado doble. Después --

25. de un mes de almacenamiento al 60% de humedad relativa -- y a 25^oC, la resistencia a la tracción no se ve afectada, el alargamiento puede caer del 8 al 11%, y la resistencia al plegado repetido a 700 - 750 ciclos a 30^oC, y a 550 -- 600 ciclos a -10^oC. Estos valores son evidentemente muy -

30. superiores a los de las películas de amilosa, las únicas-

405 103 22 JUN 1977



películas diferentes que como es sabido son hidrosolu- -
bles al menos en cierto grado, resistentes a los aceites,
y comestibles.

5.
La permeabilidad al oxígeno de la película de-
pululano delgada es de 1 - 2 ml/m²/día a 29°±1°C según -
ha sido determinada por A.S.T.M. Método D-1434.

10.
El contenido de humedad de equilibrio de las -
películas de pululano varía relativamente poco con las -
variaciones en la humedad atmosférica del ambiente, y el
material no se vuelve viscoso con valores de humedad re-
lativa tal elevados como del 80%.

15.
Cuando se usa el alcohol polivinílico mezclado
con el pululano como agente formador de película, se pre-
fiere elegir un alcohol polivinílico que tenga una visco-
sidad de 10 - 27 cps en una solución acuosa al 4% a 20°C,
y un valor de saponificación de 87 - 98 por ciento. La -
amilosa, cuando se mezcla con el pululano, está preferen-
temente desprovista, o prácticamente desprovista de ami-
lopectina. La gelatina aumenta el módulo elástico de las
20.
películas de pululano, y cantidades relativamente grandes
de gelatina pueden producir cierta fragilidad que puede-
ser vencida mediante el uso de plastificantes, siendo --
aconsejable y útil un 30% de plastificante en las pelícu-
las consistentes en pululano y cantidades iguales o mayo-
res de gelatina. Bajo otras condiciones, una mayor canti-
dad de plastificante del 20% no conduce a mejoras propie-
dades mecánicas.

30.
Cuando hay que conservar en su grado máximo la
solubilidad en el agua, la estabilidad durante un período
prolongado de tiempo y en una amplia gama de temperaturas,

405 103 22 JUL 1974



5. particularmente a baja temperatura, alta transparencia, gran brillo, e impermeabilidad al oxígeno que son características de las películas de pululano puro, la cantidad combinada de amilosa, alcohol polivinílico, y gelatina de una película no debe exceder del 50% del peso del pululano.

10. A causa de su buena flexibilidad a temperatura muy baja y su impermeabilidad al oxígeno, las películas de pululano y películas de mezclas de pululano son eminentemente -- apropiadas para embalar productos alimenticios congelados. --
15. La resistencia a los aceites de las películas las hace particularmente útiles para embalar mantequilla, queso, y otros -- alimentos que contienen grasa. Los productos farmacéuticos y las enzimas que se deterioran al ponerse en contacto con el oxígeno atmosférico pueden ser almacenados durante períodos--
de tiempo prolongados cuando están envueltos en películas de pululano o mezclas de pululano.

20. Se puede producir placas y otros cuerpos perfilados tales como filamentos y fibras utilizando la pseudo-termo-plas-- ticidad del pululano. El pululano puro conteniendo menos del 25% aproximadamente de humedad puede ser moldeado por compresión o extruido a 100° - 120°C a presiones de 100 - 150 - -- kg/cm². La temperatura y la presión pueden tener que ser modi--
25. ficadas en presencia de otros polímeros, tales como la amilosa o el alcohol polivinílico, y en presencia de plastifican-- tes. Se ha moldeado y extruido con éxito mezclas pulverulentas de pululano con amilosa y/o alcohol polivinílico conte-- niendo 10% - 20% de humedad y no más del 5% de plastificante.

30. Las fibras o filamentos así obtenidos son de una -- aplicabilidad directa limitada a causa de su solubilidad en-- el agua. Se pueden hacer resistentes al agua de un modo cono

405 103 22 JUL 1972



cido por tratamiento con glicoxal o formaldehido, o por aplicación de un revestimiento hidrófugo.

5.2 Los colorantes para el algodón son absorbidos generalmente por el pululano y se puede producir cuerpos de pululano coloreados a partir de soluciones acuosas coloreadas o por moldeo de mezclas sensiblemente secas conteniendo pigmentos. Se puede usar el pululano de una manera ventajosa en el encolado de los textiles para reducir la formación de electricidad estática en las fibras, particularmente en las 10. fibras sintéticas, durante su tratamiento.

Los Ejemplos que siguen servirán también para ilustrar la invención, y se comprenderá que la invención no está limitada a los mismos.

EJEMPLO 1

15. Se esterilizó un medio de cultivo acuoso conteniendo, en peso, 10% de sucrosa, 0,5% de K_2HPO_4 , 0,1% de NaCl, 0,02% de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,06% de $(NH_4)_2SO_4$, y 0,04% + de extracto de levadura durante 20 minutos a 10 libras por pulgada cuadrada y luego se refrigeró. Fue inoculado con un cultivo de *Dematium pullulans* IFO 4464 producido previamente sobre 20. un medio de 1,5% de agar de, por otra parte, la misma composición en una semana a 24°C. El medio inoculado fue incubado a 27°C durante una semana con agitación.

Las células microbianas fueron retiradas entonces por centrifugación, y el líquido que sobrenadaba se mezcló 25. con un peso igual de metanol para precipitar el pululano formado por fermentación. Era blanquecino y se recuperó fácilmente por decantación, se lavó con metanol y se secó. Tenía un peso molecular medio de 250.000 y una rotación específica de $[\alpha]_D^{20} = 195^\circ$. Fue identificado por su descomposición - 30.

405 103²² JUL 1960



en maltotriosa por la pululanasa.

Se hará referencia al pululano en lo que sigue --- por pululano A.

5.

EJEMPLO 2

Se esterilizó un medio de cultivo acuoso conteniendo, en peso, 3% de glucosa, 0,12% de urea, 0,1% de extracto de levadura, 0,5% de K_2HPO_4 , y 0,08% de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ según se ha descrito en el Ejemplo 1, se inoculó con una cepa de *Pullularia pullulans* IFO 6353 y se incubó a 27°C durante una semana con agitación, después de lo cual se convirtió en una masa mucilaginosa de la que se retiraron las células y se precipitó el pululano por medio del metanol.

10.

15.

20.

El producto así obtenido tenía un peso molecular de 60.000 y una actividad óptica de $[\alpha]_D^{20} = 171^\circ$. Dio maltotriosa al descomponerse por la pululanasa y se hará referencia al mismo en lo que sigue por pululano B. Se cree que su peso molecular más bajo es debido a la amilasa producida por la cepa microbiana empleada, y un período de cultivo más largo habría producido pululano con un grado de polimerización aún más bajo.

EJEMPLO 3

25.

30.

Se dispersó el pululano A en agua a 90°C con agitación para producir una solución al 5%, siendo aquí todos los valores de porcentaje en peso a menos que se indique específicamente lo contrario. La solución fue refrigerada a 50°C, desaireada por exposición al vacío, colada sobre una placa de acero limpia a un espesor uniforme, y secada en una corriente de aire a 70°C.

La película así obtenida tenía un espesor de 0,02-mm, y era transparente, incolora, muy brillante, flexible, no

405 103



viscosa, y tenaz. Pequeñas piezas echadas en agua a 30°C -- se hincharon inmediatamente, se desintegraron, y desaparecieron por disolución dentro de aproximadamente 20 segundos.

- Su resistencia a la tracción era de 7,1 kg/mm², -
5. el alargamiento del 10%, y soportó 700 ciclos de plegado bajo condiciones normalizadas. No se observó ningún cambio medible en el alargamiento y resistencia al plegado repetido-- después de un almacenamiento durante un mes a 60% de humedad relativa. La resistencia a la tracción mejoró ligeramente a 7,2 kg/mm².
- 10.

EJEMPLO 4

- Se dispersó pululano B con agitación en agua caliente durante 20 minutos para producir una solución homogénea al 6%. Se añadió 2% de maltitol, basado en el peso de pululano, a la solución con agitación. Dicha solución fue desaireada, colada sobre una placa metálica limpia a 60°C, y secada en una corriente de aire a 80°C para producir una película blanda de 0,02 mm. de espesor cuyo brillo y transparencia eran muy buenos y sólo ligeramente inferiores a la película preparada en el Ejemplo 1, aunque la película era ligeramente más fácilmente soluble en el agua. Su resistencia a la tracción era de 6,5 Kg/mm², el alargamiento del 21%, y soportó 780 ciclos del ensayo de resistencia al plegado repetido. Estas propiedades no se vieron virtualmente afectadas por un mes de almacenamiento al 60% de humedad relativa.
- 15.
- 20.
- 25.

- Un aumento en la concentración de maltitol al 5%-- redujo la rigidez y tenacidad de la película mientras que aumentó considerablemente su extensibilidad. El material -- más plastificado resultó ser apropiado para fabricar cápsu-
- 30.

405 103 22 JUL 1976



las blandas para uso farmacéutico y para revestimientos. Se obtuvieron productos muy similares cuando se reemplazó el maltitol por cantidades iguales de glicerol o sorbitol, pero se perdió algo de la lisura superficial.

EJEMPLO 5

5. Se preparó una solución acuosa al 7% de pululano-
A por agitación de los ingredientes a 100°C. Se calentó una
suspensión acuosa al 7% de gelatina a 80°C hasta hacerla --
uniforme. Se mezclaron tres partes de la solución de pulula
10. no y una parte de la solución de gelatina, se añadieron mal-
titol y sorbitol en cantidades del 1% cada una, basado en --
el peso de los ingredientes formadores de película, pulula-
no y gelatina. Se desaireó la solución, se coló sobre una --
placa metálica a 70°C, y se secó en una corriente de aire --
15. a 80°C.

La película así producida tenía un espesor de --
0,02 mm, una transparencia del 92% en comparación con el 95%
para la del Ejemplo 3, y buen brillo. Se disolvió en el agua
a 30°C en 20-21 segundos, tenía una resistencia a la tracción
20. relativamente elevada de 7,5 Kg/mm² combinada con un alarga-
miento de 13% y una resistencia al plegado repetido de 560 --
ciclos. Estas propiedades no se vieron afectadas de una mane-
ra notable por el almacenamiento, durante un mes al 60% de --
humedad relativa y 25°C. La permeabilidad al oxígeno de la --
25. película era ligeramente inferior a la película del Ejemplo-
3.

EJEMPLO 6

Se calentó almidón de amilomaix hidrolizado con --
30. isoamilasa (70% de contenido de amilosa) en agua a 130°C du-



5. rante 10 minutos para producir una solución al 5%. Se mezclaron en caliente cuatro partes de una solución al 5% de pululano A, preparado como en el Ejemplo 3 y una parte de la solución de amilosa, y se añadió 1% de maltitol basado en el peso de los ingredientes formadores de película. La solución fue desaireada, y se formó una película, secando rápidamente una capa colada de la solución.

10. La película seca tenía un espesor de 0,02 mm, una transparencia del 93%, y muy buen brillo. Se disolvió en el agua a 30°C en 20 - 23 segundos, tenía una resistencia a la tracción de 6,8 kg/mm², un alargamiento del 15%, y una resistencia al plegado repetido de 680 ciclos. Sus propiedades mecánicas no se vieron afectadas por un mes de almacenamiento al 60% de humedad relativa.

15.

EJEMPLO 7

20. Se hidrolizó almidón gelatinizado y se expuso a la isoamilasa para producir una amilosa de la que el 50% tenía un grado de polimerización inferior a 50. Se mezclaron respectivas soluciones acuosas al 8% de pululano B y de la amilosa de bajo punto de rocío en una relación de 10:1 a elevada temperatura, y la mezcla prácticamente transparente fue desaireada y colada sobre una placa metálica.

25. La película producida por secado tenía un espesor de 0,02 mm., una transparencia del 93%, buen brillo, y se disolvió en el agua a 30°C en el tiempo particularmente corto de 18 segundos. Su resistencia a la tracción de 6,5 kg/mm² decreció en un mes de almacenamiento a 60% de humedad relativa y 25°C a 6,1 kg/mm², pero el alargamiento y la resistencia al plegado repetido permanecieron invariables al 11% y 650 ciclos respectivamente.

30.

405 103

22 JUN 1977



EJEMPLO 8

5. Se mezcló una solución al 5% de pululano A en ---
agua caliente con 15% de amilosa basado en el peso del pulu-
lano. Se preparó la amilosa por hidrolización de una solu-
ción de almidón licuado con isoamilasa, y precipitando la -
fracción conteniendo más del 50% de amilosa de un punto de-
10. rocío de 50 o más. La solución mezclada fue calentada y agi-
tada hasta hacerla uniforme, y se añadieron maltitol y sor-
bitol como plastificantes en las cantidades respectivas del
1% de los ingredientes formadores de película. La solución-
fue desaireada, colada sobre una placa metálica y secada co-
mo en los Ejemplos precedentes.

15. La película, teniendo un espesor de 0,02 mm. te-
nia una transparencia del 93%, buen brillo y una solubili-
dad en el agua a 30°C (20 - 22 segundos), una resistencia a
la tracción de 6,5 kg/mm², un alargamiento del 20%, y una -
resistencia al plegado repetido de 720 ciclos. El almacena-
miento al 60% de humedad relativa durante un mes no tuvo --
efecto alguno sobre sus propiedades mecánicas.

20.

EJEMPLO 9

25. Se mezcló alcohol polivinílico (PVA) teniendo una
viscosidad de 20 cps y un valor de saponificación de 88 con
una solución acuosa al 4% de pululano A en una cantidad del
30% basado en el pululano. Se formó una solución homogénea-
por calentamiento y agitación. Fue desaireada y colada so-
bre una placa metálica y secada para formar una película de
0,02 mm. de espesor.

30. La transparencia de la película era del 94%, su -
brillo elevado, y se disolvió en el agua a 30°C en 20 - 22-
segundos. Su resistencia a la tracción de 6,6 Kg/mm² y su -



22 JUN 1954

alargamiento del 16% no se vieron afectados de manera notable por el almacenamiento durante un mes a 60% de humedad relativa, pero su resistencia al plegado repetido aumentó de 670 a 750 ciclos.

5. A causa de su solubilidad, la mezcla íntima de PVA y pululano resultó ser particularmente muy apropiada para preparar una solución de revestimiento en la que se sumergieron nueces y se dejaron secar. Las nueces revestidas conservaron su sabor, de manera consistente, y su aroma durante un período de tiempo prolongado.
- 10.

EJEMPLO 10

Se mezcló una solución acuosa al 5% de pululano-B con alcohol polivinílico que tenía una viscosidad de 28-cps y un valor de saponificación de 89 en una cantidad del 15% 10% basado en el peso de pululano B. Después de haber disuelto completamente el PVA por calentamiento y agitación, se añadió maltitol en una cantidad del 1% basado en los ingredientes formadores de la película, y se desaireó la solución y se coló sobre una placa metálica.

20. La película formada después del secado tenía una transparencia del 94%, buen brillo, y se disolvió rápidamente en agua caliente. Su resistencia a la tracción fue de 6,5 kg/mm², el alargamiento del 14%, y la resistencia al plegado repetido de 620 ciclos. Estas propiedades no se vieron afectadas por el almacenamiento a 60% de humedad relativa durante un mes. La película tenía una permeabilidad particularmente baja al oxígeno atmosférico.
- 25.

EJEMPLO 11

30. Se mezcló una solución de 5% de pululano A en agua con 20% de alcohol polivinílico, basado en el peso del

405 103

22 JUL 1972



5. pululano, teniendo el PVA una viscosidad de 11,8 cps y un valor de saponificación de 98. La película de 0,02 mm. preparada a partir de esta solución tenía una transparencia del 93%, buen brillo, y se disolvió en el agua a 30°C en 18 - 20 segundos. Su resistencia a la tracción era de 6,0 kg/mm², el alargamiento del 13%, y la resistencia al plegado de 720 ciclos. No se observaron cambios notables en las propiedades mecánicas después del almacenamiento a 60% de humedad relativa durante un mes.

10.

EJEMPLO 12

15. Se mezcló una solución acuosa al 5% de pululano B a 80°C con 50% de alcohol polivinílico hidrosoluble, basado en el peso de pululano, teniendo el PVA una viscosidad de 27 cps y un valor de saponificación de 98. Se produjo una solución adecuadamente homogénea en tres minutos, se desairó y transformó en una película de 0,02 mm. de espesor según se ha descrito en los Ejemplos precedentes y teniendo propiedades similares.

20. Cuando se incorporó 2% de maltitol, basado en el peso de los ingredientes formadores de película a la solución antes de su colada, se obtuvo una película suave, transparente y de gran brillo.

EJEMPLO 13

25. Se preparó una mezcla íntima y uniforme a partir de cuatro partes, en peso, de polvo de pululano conteniendo 15% de humedad y una parte de gelatina (6% de humedad), y también 0,5% de maltitol basado en el peso combinado del pululano y la gelatina. Se prepararon placas de 3 mm. de espesor a partir de la mezcla a 120°C en una prensa de laboratorio. Eran blancas, semi-opacas, y resis-

30.

405 103

22 JUL 1972



tentes al aceite, pero fueron atacadas por el agua.

EJEMPLO 14

Se preparó un pululano C que tenía un peso molecular ligeramente más bajo que el pululano B y una viscosidad inferior de un modo análogo al Ejemplo 2, y pudo ser disuelto en el agua para formar una solución fluida al 10%. Se preparó por separado una solución al 10% de amilosa en el agua a partir de un almidón conteniendo 70% de amilosa cuya solución al 10% fue gelatinizada a 130°C y posteriormente hidrolizada a un pH de 4 por medio de isoamilasa derivada de Pseudomonas. Cuando se enfrió la mezcla de hidrolización, se precipitó la amilosa y se empleó en la preparación de una solución caliente, acuosa, al 10% de la que una parte se mezcló con tres partes de la solución de pululano C. Se añadió 2% de sorbitol, basado en el peso de los ingredientes formadores de película.

La solución así obtenida pudo ser pulverizada con una pistola neumática para revestir alimentos frescos, productos farmacéuticos, partículas de enzimas, alimentos deshidratados y productos oxidables similares con una película prácticamente impermeable al oxígeno atmosférico y suficientemente resistente para impedir el deterioro mecánico de los artículos revestidos. Se formaron cápsulas hidrosolubles para usos farmacéuticos a partir de la misma solución por inmersión de varillas metálicas que tenían sus extremos redondeados esféricamente en la solución y secando la película líquida formada sobre las varillas retiradas de la solución en una corriente de aire a 40°C.

EJEMPLO 15

Se suspendió amilosa preparada como se ha descri-

405 103 22 511



- to en el Ejemplo 9 en una solución de gelatina acuosa a --
80° C en una cantidad igual al peso de la gelatina, y se aña
dió suficiente pululano B húmedo a la suspensión para hacer
la relación en peso de pululano, gelatina, y amilosa 6:2:2-
5. sobre una base en seco. La mezcla fue agitada a 100° C hasta
obtener una solución homogénea. Se prepararon películas por
colada de la solución sobre placas metálicas y retirando la
mayor parte del agua presente mediante un chorro de aire --
-a 50° C.
10. Las películas separadas de las placas metálicas -
eran transparentes, lisas y muy brillantes, y se disolvieron
fácilmente en el agua. Cuando se dispusieron en equilibrio-
de humedad con el aire ambiente, eran tenaces y elásticas.
- EJEMPLO 16
15. Se mezclaron a 70° C tres partes de una solución -
acuosa al 7% de pululano A y una parte de una solución de -
gelatina al 20%. La mezcla, que contenía aproximadamente pe-
sos iguales de pululano y gelatina, fue desaireada, y se --
prepararon cápsulas por el método descrito en el Ejemplo 14.
20. Se prepararon también cápsulas a partir de una so-
lución de partes iguales de pululano y gelatina que conte--
nía adicionalmente 1% de maltitol, basado en los ingredien--
tes formadores de película. Ambas tandas de cápsulas tenían
el módulo de elasticidad relativamente elevado que es carac-
25. terístico de las cápsulas farmacéuticas comúnmente conoci--
das por cápsulas "duras". Eran suficientemente resistentes-
para no ser deformadas al ser apiladas. Las cápsulas plasti-
ficadas mostraron incluso una mayor resistencia a la rotu--
30. ra que las preparadas a partir de pululano y gelatina sola.

405 103

22 JUL 1972



EJEMPLO 17

Se absorbieron 10 g. alicuotas de aceite de sardinas, ácido oleico, y ácido linoleico sobre cantidades -- iguales de tierra de diatomeas, purificados por tratamiento con agua regia, y las muestras así obtenidas fueron envasadas en bolsas idénticas de película de pululano de -- 0,05 mm. de espesor. Las bolsas fueron selladas al vacío -- y almacenadas a 35°C. El contenido de las bolsas de muestra fue extraído con cloroformo inmediatamente después del sellado, después de 3 días de almacenamiento, y después de 14 días de almacenamiento:

El deterioro de las muestras por oxidación fue -- determinado a partir del valor TBA (ácido 2-tio-barbitúrico) mediante lecturas de densidad óptica tomadas bajo condiciones uniformes a 530 m μ y 450 m μ inicialmente, después de 3 días, y después de 14 días, determinando el valor de peróxido inicialmente y después de 3 días y midiendo la densidad óptica después de 14 días a 420 m μ , una longitud de onda característica del amarilleo. Los resultados aparecen recopilados en la tabla que sigue junto con los -- obtenidos en controles que estaban no protegidos o bien -- contenidos en bolsas de celulosa regenerada (celofana) y -- polietileno de 0,05 mm. de espesor.

...../.....

25.

405103 22 JUL 1972



Tabla 1 valor TBA *

Densidad Optica a 530 m μ Densidad Optica a 450 m μ

	<u>Ac. Ol.</u>	<u>Ac. Lin.</u>	<u>Ac. Sard.</u>	<u>Ac. Ol.</u>	<u>Ac. Lin.</u>	<u>Ac. Sard.</u>
Inicial	0,015	0,032	0,034	0,002	0,007	0,002
Después de 3 días en pululano	0,052	0,067	0,078	0,023	0,014	0,038
en celo fana	0,065	0,105	0,180	0,025	0,018	0,21
en poli etil	0,07	0,13	0,23	0,023	0,25	0,31
sin proteger	0,07	0,2	1,925	0,023	0,985	0,54
después de 14 días en pululano	0,13	0,13	1,28	0,03	0,04	0,057
en celo fana	0,91	2,30	2,50	0,33	0,75	0,15
en poli etil	1,25	1,15	2,51	0,31	0,21	1,20
sin proteger	2,88	2,20	4,55	0,97	0,62	1,24

* densidad óptica por 0,1 g. de grasa.

...../.....

405103

22



Tabla 2

Valor Peróxido, meq/kg

	<u>Acido oleico</u>	<u>Acido Linoleico</u>	<u>Aceite de Sardinias</u>
Inicial	0,74	2,47	0,76
5. Después de 3 días			
en pululano	2,7	5,4	7,0
en celofana	3,0	6,1	51,0
en polietileno	4,0	56,1	70,0
sin protección	8,0	199,5	119,0

10.

Tabla 3 amarilleo

Densidad Optica a 420 m μ después de 14 Días

	<u>Acido oleico</u>	<u>Acido Linoleico</u>	<u>Aceite de Sardinias</u>
en pululano	0,07	0,20	0,22
15. en celofana	0,10	0,23	0,25
en polietileno	0,15	0,25	0,52
sin protección	0,17	0,30	0,865

20.

25.

Los resultados numéricamente expresados en la Tabla 3 confirman los resultados de la inspección visual. El ácido-oleico apareció blanco cuando fue almacenado en bolsas de pululano o celofana, débilmente amarillo cuando fue almacenado en bolsas de polietileno o sin protección. El aceite de sardinias era débilmente amarillo después de almacenarlo en bolsas de pululano, más fuertemente amarillo al ser almacenado en bolsas de celofana, y profundamente amarillo o trigüeño al ser almacenado en polietileno o sin proteger.

EJEMPLO 18

30.

Se envasaron 5 g. de muestras de levadura de panadería en envueltas, de 30 mm. x 50 mm., de película de pululano

405 103 22 JU



5. de 0,05 mm. de espesor, y las envueltas fueron termoselladas al vacío. Se sellaron 20 envueltas selladas en una bolsa de polietileno para su protección contra la humedad y se almacenaron en una incubadora durante un mes a 35°C. Se sellaron - controles en envueltas de película de polietileno y una bolsa de polietileno común y se almacenaron en la misma incubadora.

10. La actividad de la levadura antes y después del almacenamiento fue determinada por la cantidad de dióxido de carbono desprendido de la solución de sucrosa al 3%. La levadura almacenada en el pululano conservó el 92% de su actividad inicial, la almacenada en polietileno mostró solamente - el 40% de su actividad inicial después del almacenamiento.

15. Se ensayaron muestras de un detergente conteniendo proteasa alcalina de un modo análogo, y se determinó la actividad de la proteasa en el material original y en la muestra almacenada durante un mes a 35°C en envueltas de pululano y polietileno respectivamente. Las envueltas de pululano impidieron una pérdida notable de la actividad de la proteasa mientras que las muestras almacenadas en polietileno se -
20. vieron reducidas al 60% de su actividad enzimática original.

25. Se termosellaron muestras de un gramo de ácido ascórbico y de riboflavina en envueltas de película de pululano, 20 mm. x 30 mm., que fueron protegidas además por una bolsa de polietileno, y se encerraron los controles en envueltas de polietileno de igual tamaño y en una bolsa de polietileno exterior. Después de cinco meses de almacenamiento a --
30. 35°C, las muestras de vitamina C tenían todavía el 94% y las de vitamina B₂ el 96% de su actividad original cuando fueron almacenadas en pululano, mientras que la actividad de las -- muestras almacenadas en polietileno habían descendido al 31%



5. y 45% respectivamente. Los compuestos medicinales sensibles a la oxidación son protegidos convenientemente colocando dosis individuales sobre una primera hoja de pululano en hileras y columnas, cubriendo la primera hoja y el material sobre la misma con una segunda hoja de pululano, termo-sellando las dos hojas entre sí en una rejilla rectangular de costuras entre las hileras y columnas, y seccionando después las hojas selladas a través de las costuras, produciendo así dosis selladas inidividuales. Las envueltas de pululano pueden ser ingeridas junto con su contenido dado que son hidrosolubles y no son tóxicas.

10.

EJEMPLO 19

15. Se envasó en vacío una mezcla de sopa en polvo en cantidades por porciones individuales en envueltas de película de pululano de 0,05 mm. de espesor, y se encerraron además una docena de envueltas en una bolsa de polietileno para su protección contra la humedad y el ataque microbiano. Cada envuelta, al ser echada en aproximadamente 8 onzas de agua caliente, produjo una porción de sopa a la que la película de pululano no contribuyó a dar sabor ni olor ni otra propiedad perceptible. Después de seis meses de almacenamiento bajo condiciones ambientales, la sopa envasada en pululano era claramente superior en su aroma y textura a las tandas envasadas del modo convencional de la misma mezcla de sopa.

20.

25.

30. Se observaron los mismos efectos beneficiosos de una envuelta de pululano con los tallarines chinos instantáneos. Los ingredientes mezclados, incluyendo "Shiitake", un hongo comestible, hortalizas, y camarones fueron colocados en una capa plana sobre una película de pululano y luego se pulverizaron con una solución de pululano al 5% de la que se retiró



5. el agua posteriormente por una corriente de aire a 50°C. La hoja laminar así producida fue cortada en piezas de tamaño conveniente que se encerraron en una bolsa de polietileno, y estaban listas para su cocción después de extraerlas de la bolsa.

EJEMPLO 20

10. Se envolvieron lonchas de mantequilla y de queso de 1 cm x 3 cm x 3 cm en película de pululano de 0,05 mm. de espesor y se almacenaron en un frigorífico a 10°C junto con controles sin proteger. Al cabo de un mes, no se pudo detectar cambio alguno en las muestras envueltas en pululano con la excepción de un ligero resecamiento superficial de las muestras de queso. Las muestras de mantequilla sin proteger mostraron un pequeño, pero evidente cambio de color, aumentó su olor de ácido butírico, y presentaron una notable deterioro de su sabor. El valor peróxido de las muestras de mantequilla envueltas fue de 20,3 meq./kg, el de las muestras sin proteger de 46,5 meq./kg. Las muestras de queso sin proteger mostraron un deterioro ligero, pero claramente discernible de su sabor, olor, y color, y estaban resacas.

15.

20.

EJEMPLO 21

25. Se pulverizaron buñuelos recién cocidos con una solución de pululano, y el revestimiento así formado fue secado a 60°C durante 10 minutos a un espesor variable comprendido entre 0,05 y 0,1 mm. Se envasaron por separado varios buñuelos revestidos, buñuelos sin revestir en bolsas de pululano, y controles sin revestir en bolsas de polietileno separadas y se almacenaron a 35°C durante una semana. Los buñuelos protegidos por un revestimiento pulverizado o una bolsa separada de pululano estaban todavía en condición

30.

405103 22 JUL



sellable, conservando su humedad y sabor iniciales, mientras que los controles estaban claramente deteriorados.

5. El pululano es particularmente eficaz para impedir el enranciamiento de la grasa en los artículos cocidos o fritos. Las galletas fritas y los cacahuets tostados -- con mantequilla tenían todavía su aroma fresco y su sabor invariable despues de 40 días de almacenamiento bajo condiciones ambientales en envueltas de película de pululano de 0,03 mm. de espesor, protegidas además por bolsas de polietileno, mientras que el enranciamiento era obvio en los 10. controles envasados en dos capas de polietileno.

15. Se pulverizó caballa fresca con una solución al 4% de pululano conteniendo 3% de glicerol basado en el peso del pululano, y se transfirió el pescado pulverizado -- inmediatamente a un congelador manteniendo a -20°C . Se tomaron muestras del pescado revestido y un control no revestido después de un almacenamiento de tres meses en el que la solución de pululano había formado una envuelta brillante, helada sobre el pescado. La envuelta era suficientemente 20. fuerte para resistir la retirada manual, pero desapareció al ponerse en contacto con el agua caliente. El sabor del pescado cocido, protegido por pululano era claramente superior al del control, y el valor de peróxido de la piel de la caballa revestida era considerablemente inferior al valor correspondiente determinado sobre el control.

25.

EJEMPLO 22

30. Se revistieron bizcochos recién cocidos con una película de pululano pulverizando una solución al 3% y secando el revestimiento húmedo. Se encerró una segunda tanda en bolsas de pululano, y se usó como control una tercera

405103

22



tanda de los mismos bizcochos. Cada tanda fue envasada en una bolsa de polietileno y almacenada durante dos meses a 30°C en una cámara mantenida a 60% de humedad relativa.

5. Los bizcochos protegidos por el pululano conservaron su sabor fresco mientras que se observó algo de enranciamiento en los controles. Las muestras revestidas con conservaron además su forma durante su almacenamiento y manipulación mientras que los bizcochos no revestidos mostraron señales evidentes de desmoronamiento. La película clara
10. de pululano dió brillo a las muestras revestidas, pero no se notó durante la ingestión de los bizcochos.

EJEMPLO 23

15. Se calentaron al vapor jamones y salchichas en fundas hidrosolubles y se moldearon, después de lo cual se retiraron las fundas. Se dividió la tanda en dos porciones de las que una fue pulverizada uniformemente con una solución al 5% de pululano caliente para producir una película que tenía un espesor de aproximadamente 0,05 mm. después del secado en un chorro de aire a 70°C. Los jamones y salchichas revestidos junto con los controles no protegidos fueron almacenados a 5°C durante tres meses que no produjo grietas ni turbidez en las películas de pululano sobre las piezas revestidas.
- 20.

25. El contenido de aldehído de las muestras revestidas y los controles fué medido por el método TBA, y sólo se halló 1/3 a 1/5 del contenido de aldehído de los controles en el material revestido lo que es indicativo de la protección contra la oxidación lograda por la película delgada de pululano.

30.

405103²²



EJEMPLO 24

Se cortaron en rodajas espinacas recién recolec-
tadas y se secaron por congelación a -20°C . Se colocaron
muestras del producto sobre una placa metálica en una se-
cadora al vacío a 30°C y 180 mm. de Hg y se pulverizaron-
5. con una solución de pululano de manera que las espinacas-
secas y la placa fueron envueltas por una película de pu-
lulano. Se protegieron además las espinacas revestidas --
sellándolas en una bolsa de polietileno. Al reconstituir-
10. las después de cinco meses, no se podía distinguir las --
espinacas en color, forma, olor y sabor de las espinacas-
reconstituidas inmediatamente después del secado por con-
gelación.

Alternativamente, se cortaron espinacas frescas
15. en rodajas y se pulverizaron con una solución al 3% de pu-
lulano. Se secaron entonces por congelación mientras esta-
ban todavía húmedas, y se sellaron en una bolsa de polie-
tileno. Se reconstituyeron la apariencia, el sabor, y el
olor de las espinacas cinco meses después observándose --
20. que eran iguales a los de las espinacas reconstituidas --
inmediatamente después del secado por congelación. La pér-
dida de vitaminas fue solamente del 10% durante el almace-
-namiento.

EJEMPLO 25

25. Se cortó carne de vaca en lonchas de un espesor
de 5 a 10 mm., se sazonó, y se asó. Las lonchas asadas --
fueron pulverizadas con una solución caliente de pululano
caliente al 7% a un espesor suficiente para producir una-
película sin picaduras, y las lonchas revestidas fueron -
30. secadas inmediatamente por congelación. Se secaron por --



congelación lonchas de control y se asaron. Se almacenaron muestras de las lonchas revestidas y los controles durante 50 días en cada una de dos incubadoras mantenidas respectivamente a 35° y 65°C.

- 5. Las muestras fueron retiradas a intervalos de 10 días y analizadas para comprobar el grado de oxidación de su contenido de grasa determinando el valor de acidez, el valor de peróxido, y el contenido de aldehído, siendo determinado el último midiendo la densidad óptica de acuerdo con el método TBA. Se prepararon extractos de la
- 10. grasa moliendo una muestra de 10 g. en un mortero y triturando la muestra molida con 200 g. de una mezcla de 2:1 /volumen/ de cloroformo y metanol. El extracto fue secado y evaporado a 35°C al vacío. El contenido de humedad de
- 15. las muestras secadas por congelación, revestidas, fue de 4 - 7%, el de los controles no revestidos de 2 - 4%. Los resultados de los ensayos realizados sobre los productos almacenados a 35° y 65°C respectivamente están relacionados en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4 (35°C)

20.	Comprobado despues de	0	10	20	30	50 días
	Contenido de ácido en las lonchas revestidas	3,2	3,8	4,5	5,7	6,1
	no revestidas	3,3	5,5	8,9	11,1	15,8
25.	contenido de peróxido en las lonchas revestidas	15,2	16,0	15,7	16,1	20,2
	no revestidas	14,3	17,0	21,0	21,5	39,9
	Aldehído (valor TBA)					
	En las lonchas revestidas	0,13	0,21	0,35	0,75	1,78
30.	no revestidas	0,18	1,36	1,58	1,75	2,00

405 103 22



Tabla 5 (65° C)

Comprobado después de		0	10	20	30	50 días
Contenido de ácido en las lonchas revestidas		3,3	3,6	4,5	8,1	11,3
5.	no revestidas	3,8	8,3	19,5	33,1	45,5
Contenido de peróxido en las lonchas revestidas		17,3	150,1	320,0	350,0	210
	no revestidas	20,1	420,1	730	410,5	166
Aldehído en (Valor TBA)						
	las lonchas revestidas	0,50	1,10	1,50	1,85	2,47
10.	no revestidas	0,60	1,50	1,92	2,75	3,64

Los valores numéricos relacionados en las Tablas 4 y 5 fueron confirmados por ensayos subjetivos. Se calentaron muestras en un horno electrónico junto con 10% de agua y se dejaron reposar durante 10 minutos. Se comprobó su sabor. Se disolvieron los revestimiento de pululano en el agua caliente, y se protegieron las muestras por una película de pululano durante el almacenamiento comprobándose que eran muy superiores a las lonchas no revestidas en lo que respecta a su aroma y sabor.

Aunque ha sido descrita la invención haciendo referencia a realizaciones específicas, debe sobreentenderse que la misma no está limitada a los ejemplos específicos elegidos para su exposición, sino que debe ser considerada en su sentido más amplio y limitada solamente por el alcance y el espíritu de las reivindicaciones que siguen.

N O T A

La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN CUERPO PERFILADO DE PULULANO", con Prioridad de las Deman

Bej

30.

405103²²



das de Patente en Japón nº 54579/1971 del 23 de Julio de 1.971 y nº 85960/1971 del 30 de Octubre de 1.971, según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

5. 1ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, que consiste en disolver dicho pululano o dicho pululano y al menos un elemento seleccionado del grupo consistente en amilosa, alcohol polivinílico y gelatina, en agua, imprimir una forma a la solución - -
10. acuosa así producida, y retirar prácticamente la totalidad del agua de dicha solución.
15. 2ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, según reivindicación 1ª, que consiste en conformar dicho pululano o dicha mezcla por encima de su temperatura de reblandecimiento con aplicación de presión.
20. 3ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, según reivindicaciones anteriores - cuyo cuerpo perfilado consiste esencialmente en pululano o una mezcla uniforme de pululano y al menos un elemento seleccionado del grupo consistente en amilosa, alcohol polivinílico y gelatina.
25. 4ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, según la reivindicación 3ª, en el que la cantidad de dicha amilosa es menor del 120% del peso de dicho pululano.
30. 5ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, según la reivindicación 3ª, en el que la cantidad de dicho alcohol polivinílico es menor del 100% del peso de dicho pululano.

kg

405 10322 JUL 1973



- 6ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, según la reivindicación 3ª, en el que la cantidad de dicha gelatina es menor del 150% del peso de dicho pululano.
5. 7ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, según la reivindicación 3ª, conteniendo además una cantidad de alcohol polivinílico efectiva como plastificante para dicho pululano o dicha mezcla.
10. 8ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, según la reivindicación 7ª, en el que dicho alcohol polivalente es el glicerol, sorbitol o maltitol.
15. 9ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, según la reivindicación 8ª, en el que la cantidad de dicho alcohol polivalente está comprendida entre el 1% y el 20% del peso de dicho cuerpo.
20. 10ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, según la reivindicación 3ª, que tiene dimensiones de longitud y anchura muchas veces mayores que su espesor.
25. 11ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, según la reivindicación 3ª, que es una película, una cápsula, un tubo, una hoja, una placa, una fibra o un recipiente.
30. 12ª.- Procedimiento de fabricación de un cuerpo-perfilado de pululano, según la reivindicación 3ª, cuyo cuerpo es una película que tiene una transparencia de más del 90% en un espesor de 0,1 mm., una resistencia a la tracción que no es sensiblemente inferior a 6,0 kg/mm², y-

Rg

405103

22 JUL



un alargamiento de al menos 8% después del almacenamiento durante un mes a 60% de humedad relativa y 25°C.

13ª.-"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN CUERPO-PERFILADO DE PULULANO"

5. Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria Descriptiva, que consta de treinta y tres -- hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 22 JUL. 1972

10: HAYASHIBARA BIOCHEMICAL LABORATORIES,
INCORPORATED

P.P.

Rey