

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



10	ES	11	455850	10	A 1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			11-2-77		

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.892

Rave
Case No. 4-8

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	657.673		12-2-76		EE.UU.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C08G/D21H		

54	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA POLI(β -ALANINA)MODIFICADA CON GLIOXAL"

71	SOLICITANTE (S)
	HERCULES INCORPORATED

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	910 Market Street, Wilmington, Delaware, 19899, Estados Unidos de América

72	INVENTOR (ES)
	Terence William Rave

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

1 Este invento se refiere a nuevas resinas que imparten al papel resistencia en seco y resistencia en húmedo temporal, al procedimiento de incorporarlas en el papel y al papel así tratado.

5 Es conocido añadir ciertas resinas al papel, generalmente durante el procedimiento de fabricación de papel, para mejorar la resistencia en húmedo y/o en seco del papel. El tipo de resina añadida depende de las propiedades deseadas en el producto de papel final. Para papel muy fino, papel para toallas y servilletas y otras ciertas aplicaciones, es deseable que la resina reforzadora añadida al papel impartiera una resistencia en seco y en húmedo temporal.

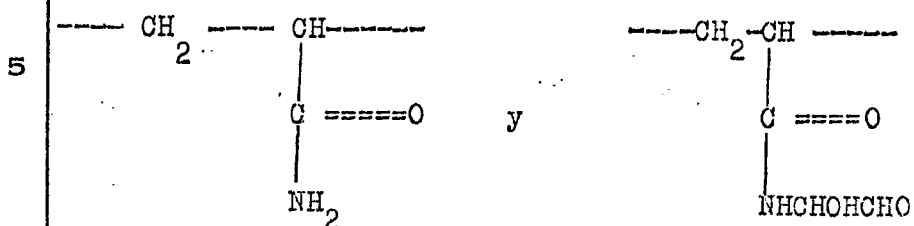
10 Son conocidas en la técnica numerosas resinas que alcanzan estos resultados. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. 3.607.622, 3.728.214 y 3.778.215 de Espy se refieren a resinas que imparten al papel tanto una resistencia en seco como una resistencia en húmedo temporal. Las resinas de Espy se preparan haciendo reaccionar ciertas poliaminas y aminopoliamidas con una acrilamida y luego con un polialdehído.

20 También la patente de EE.UU. 3.556.932 de Coscia y otros muestra resinas con resistencia en húmedo y en seco que son polímeros de vinilamida solubles en agua e iónicos que tienen sustituyentes de amida reactivos con el glioxal y suficientes sustituyentes -COHOCHO para ser termoendurecibles. Los polímeros se producen haciendo reaccionar glioxal con polímeros de vinilamida, tal como copolímeros iónicos de acrilamida con monómeros que impartirán propiedades iónicas al polímero, por ejemplo cloruro de dialildimetil-amonio y 2-metil-5-vinil-piridina. Los polímeros de vinilamida se producen

25 en condiciones que dan como resultado una polimerización de

30

1 adición de la acrilamida a través del doble enlace del grupo vinilo. Después de la modificación con glioxal, se produce un polímero compuesto de unidades que tienen las fórmulas



10 Aunque estas resinas imparten al papel una resistencia en seco y en húmedo temporal, tienen la desventaja de una vida de almacenamiento relativamente corta cuando se almacenan en una solución acuosa a concentraciones a las que se emplean generalmente durante el procedimiento de fabricación de papel.

15 De acuerdo con este invento, se ha encontrado que las resinas de poli(β -alanina) modificadas con glioxal son resinas con resistencia en seco y resistencia en húmedo temporal eficaces para papeles. Las nuevas resinas de este invento son estables en solución acuosa a concentraciones de

20 sólidos relativamente altas y tienen una larga vida de almacenamiento. Por consiguiente, el presente invento se refiere a nuevas resinas preparadas por

- 25
- a) polimerización de acrilamida en presencia de un catalizador básico y un inhibidor de radicales libres para producir poli(β -alanina) ramificada y soluble en agua;
 - 30 b) disolución de la poli(β -alanina) en agua para proporcionar una solución acuosa que tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 11 a aproximadamente 40%; y

1

c) añadir glioxal en la cantidad de aproximadamente 10 a aproximadamente 100% en moles, basado en las unidades de repetición de amida de la poli(β -alanina), produciendo así una poli(β -alanina) modificada con glioxal.

5

La poli(β -alanina) empleada para preparar las nuevas resinas de este invento es una poli(β -alanina) ramificada y soluble en agua preparada por la polimerización aniónica de acrilamida en presencia de un catalizador básico y un inhibidor de polimerización vinílica. La polimerización aniónica de acrilamida da como resultado una cadena principal de polímero de unidades repetidas de β -alanina. La preparación de poli(β -alanina) cristalina y lineal por polimerización aniónica de acrilamida está descrita en la patente de EE.UU. 2.749.331 de Breslow. Se obtienen formas del polímero solubles en agua e insolubles en agua. En este último trabajo se determinó que la forma soluble en agua de la poli(β -alanina) puede ser bien un polímero cristalino lineal de peso molecular relativamente bajo o un polímero de peso molecular más alto que tiene una estructura ramificada. La poli(β -alanina) ramificada contiene unidades de repetición de la fórmula $\sim\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}\sim$ en los segmentos lineales y unidades de repetición de la fórmula $\sim\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}\sim$ en los segmentos en los que existe ramificación. Los grupos finales de amina primaria existirán en el extremo de cada cadena de rama. La hidrólisis de la poli(β -alanina) ramificada y soluble en agua produce β -alanina, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, a partir de segmentos lineales, ácido iminodipropiónico, $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2$ a partir de los puntos de ramificación y amoníaco a partir de los grupos finales de amida primaria.

10

15

20

25

30

1 Esto proporciona una base para medir el grado de ramificación presente en una muestra dada de poli(β -alanina). En la hidrólisis de la muestra puede medirse el amoníaco y/o ácido iminodipropiónico producido, proporcionando por tanto
5 una determinación del grado de ramificación. La cantidad de amoníaco liberado indica el número de grupos de amida primaria y puesto que tales grupos están presentes sólo como grupos finales de las cadenas de rama, puede determinarse una indicación de la cantidad de ramificación de la poli(β -alanina).
10 Cualquier poli(β -alanina) que contiene suficiente ramificación para ser soluble en agua es adecuada para empleo en este invento. En general, la poli(β -alanina) ramificada debe contener aproximadamente un grupo amida primaria por cada 2 a 6 grupos amida presentes. El peso molecular de la poli(β -alanina) ramificada y soluble en agua adecuado para empleo en este invento está en el intervalo de aproximadamente 500 a aproximadamente 10000 y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 2000 a aproximadamente 6000.

15 Como se ha establecido antes, la poli(β -alanina) ramificada y soluble en agua se prepara por polimerización aniónica de acrilamida en presencia de un catalizador básico y un inhibidor de la polimerización por radicales libres o vívilica. Debido a la naturaleza extremadamente exotérmica de la polimerización aniónica, se prefiere llevar a cabo la reacción en un medio de reacción orgánico adecuado inerte en las
20 condiciones de reacción y capaz de disolver o poner en suspensión la acrilamida. Los medios adecuados incluyen compuestos aromáticos y alifáticos, por ejemplo, tolueno, xileno, tetrahidronaftaleno, clorobenceno, nitrobenceno y dioxano.

25 La concentración del monómero de acrilamida en el me
30

1 dio de reacción está en el intervalo de aproximadamente 2% a aproximadamente 30%, y es preferiblemente de aproximadamente 8% a aproximadamente 15%.

5 Si se desea, puede añadirse un agente dispersante polímero organo-soluble a la mezcla de reacción antes de la adición del catalizador básico. Cuando se emplea el agente dispersante, la poli(β -alanina) producida está en forma de polvo o perlas, fácilmente filtrable a partir del medio de reacción. Los agentes dispersantes adecuados son 10 copolímeros de estireno-butadieno, poliisopreno, polipropileno clorado, poliisopreno clorado y maleado y poliolefinas cloradas y maleadas.

1 Los catalizadores básicos ilustrativos que pueden emplearse incluyen metales alcalinos, hidróxidos de metal 15 alcalino, hidróxidos de metal alcalino-térreos, hidróxidos de amonio cuaternario y alcóxidos de metal alcalino. Ejemplos de catalizadores básicos adecuados son el metal sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de litio, hidróxido de potasio, t-butóxido de sodio, metóxido de sodio, hidróxido de 20 tetrametilamonio, t-butóxido de potasio e hidróxido de calcio. La cantidad de catalizador empleado está en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,0% en moles, preferiblemente aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5% en moles basado en el monómero.

25 Se añade un inhibidor de radicales libres a la mezcla de reacción para inhibir la polimerización vinílica a través del doble enlace del monómero de acrilamina. Ejemplos de inhibidores de radicales libres que pueden emplearse son fenil- β -naftilamina, hidroquinona, difenilamina y 30 fenotiazina.

1 La reacción de polimerización aniónica se lleva a
cabo a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 40°C
a aproximadamente 140°C y preferiblemente aproximadamente
80°C a aproximadamente 130°C.

5 En muchos casos, la polimerización aniónica de la
acrilamida en las condiciones anteriores producirá una mez-
cla de poli(β -alanina) soluble en agua e insoluble en agua.
El polímero soluble en agua para empleo en este invento pue
de separarse fácilmente disolviendo parcialmente el produc-
10 to polímero en agua y separando la fracción insoluble por
métodos convencionales tales como filtración, etc.

15 La poli(β -alanina) es un polímero neutro. Para la
mayor parte, aunque no todos, los métodos de aplicar resi-
nas reforzadoras al papel, la resina debe ser iónica para
una retención eficaz por la pasta. Por esta razón al prepa
rar la resina de este invento, es deseable modificar la po-
li(β -alanina) ramificada y soluble en agua antes de la
reacción con el glioxal para introducir grupos aniónicos o
20 catiónicos en la estructura polímera. Sin embargo, si la
resina reforzadora se va a emplear de forma que la resina
no necesite ser iónica, como por ejemplo, aplicación super-
ficial a la hoja de papel formada, entonces la modificación
iónica de la poli(β -alanina) antes de la reacción con glio
xal no es necesaria.

25 La modificación aniónica de la poli(β -alanina) ra-
mificada puede realizarse por hidrólisis parcial del políme
ro para convertir alguno de los grupos amida primarios en
grupos carboxilo aniónicos. Por ejemplo, la hidrólisis de
la poli(β -alanina) puede tener lugar calentando una solu-
30 ción acuosa ligeramente básica del polímero que tiene un pH

1 de aproximadamente 9-10 a temperaturas de aproximadamente
50°C a aproximadamente 100°C. La cantidad de grupos anió-
cos introducidos debe ser de aproximadamente 1 a aproxima-
5 da- mente 10% en moles y preferiblemente aproximadamente 2 a
aproximadamente 5% en moles, basado en las unidades de re-
petición de amida.

Otro método de modificación aniónica de la poli(β -
-alanina) ramificada es por tratamiento con formaldehido y
luego con ion bisulfito.

10 La modificación catiónica de la poli(β -alanina) ra-
mificada se consigue haciendo reaccionar la poli(β -alanina)
en solución acuosa con formaldehido y dimetilamina. Esta
reacción puede llevarse a cabo calentando una solución acuo-
sa de los tres reactivos a aproximadamente 60°C a aproxima-
15 damente 80°C bien a pH básico de aproximadamente 9 a aproxi-
madamente 11 o a un pH ácido de aproximadamente 2 a aproxi-
madamente 4. Esta reacción introduce grupos finales de amina
terciaria en el polímero. Cuando el pH de la solución acuo-
sa resultante se ajusta a las condiciones de empleo, es de-
20 cir, a aproximadamente 4,5 a aproximadamente 8,0, los grupos
de amina terciaria están protonados y por tanto se vuelven
catiónicos. La cantidad de formaldehido y dimetilamina em-
pleada es de aproximadamente 2 a aproximadamente 15% en mo-
les, basado en las unidades de repetición de amida de la po-
25 li(β -alanina). La cantidad de grupos catiónicos introduci-
dos es desde aproximadamente 2 a aproximadamente 15% en mo-
les y preferiblemente desde aproximadamente 4 hasta aproxi-
madamente 8% en moles, basada en las unidades de repetición
de amida.

30 La etapa final al preparar las nuevas resinas de es

1 te invento es la reacción de poli(β -alanina) con glioxal. Como se ha establecido antes, la poli(β -alanina) puede modificarse al introducir grupos aniónicos o catiónicos, según se desee, antes de la reacción con glioxal. La reacción
5 de poli(β -alanina) y glioxal se lleva a cabo en solución acuosa. La concentración de sólidos de la poli(β -alanina) en la solución acuosa debe ser superior a aproximadamente 10% y puede ser desde aproximadamente 11% a aproximadamente 40% siendo el intervalo preferido de aproximadamente 12,5%
10 a aproximadamente 25%. La cantidad de glioxal empleada en esta reacción puede ser desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 100% en moles y es preferiblemente desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 30% en moles, basado en las unidades de repetición de amida de la poli(β -alanina).
15 La temperatura de la reacción es desde aproximadamente 10°C a aproximadamente 50°C, preferiblemente desde aproximadamente 20°C a aproximadamente 30°C.

20 La reacción entre el glioxal y la poli(β -alanina) se continúa hasta un aumento de viscosidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 10, preferiblemente tiene lugar a 4-6 unidades de viscosidad en la escala de Gardner-Holdt. El aumento de viscosidad indica que tiene lugar una cierta cantidad de reticulación de la poli(β -alanina). La cantidad
25 de reticulación es insuficiente para originar la gelificación de la solución de poli(β -alanina) pero es adecuada para proporcionar unidades polímeras de peso molecular suficientemente elevado para ser retenidas por las fibras celulósicas cuando se emplea como una resina reforzadora de papel.

30 Las resinas de poli(β -alanina) modificadas con glioxal de este invento pueden emplearse para impartir al papel

1 resistencia en seco y resistencia en húmedo temporal emplean
do cualquier método convencional. Las soluciones acuosas de
las resinas pueden aplicarse a la hoja de papel formada,
por ejemplo, por pulverización o por aplicación en cuba,
5 etc. Cuando se aplica de esta forma no es necesario que la
resina sea iónica. Sin embargo, los métodos preferidos, en
el momento actual, para incorporar estas resinas en el pa-
pel implican la adición de soluciones acuosas diluidas de
las resinas a una solución acuosa de material de papel an-
10 tes de la formación de la hoja. Por ejemplo, la solución de
resina puede añadirse al material de papel en la pila holan-
desa, la tina de materias primas, la máquina de Jordon, la
bomba de ventilador, la caja de cabeza o en cualquier otro
punto adecuado. Debido a la naturaleza aniónica de las fi-
15 bras de celulosa, es deseable emplear una resina aniónica
de modo que será adsorbida sobre las fibras de celulosa.
Una resina catiónica será adsorbida directamente sobre las
fibras de celulosa, debido a la diferencia en la carga elec-
trostática. Cuando se emplea una resina aniónica se hace ne-
20 cesario añadir un agente de unión catiónico para enlazar la
resina aniónica a las fibras de celulosa aniónicas. Así,
cuando se emplea una solución acuosa de poli(β -alanina)
aniónica modificada con glioxal de esta forma, es necesario
añadir un agente de unión catiónico. Agentes de unión cati-
25 nicos adecuados incluyen coadyuvantes de retención catióni-
cos polímeros tal como resinas de aminopoliamida-epiclorhi-
drina, polietilenimina, resinas derivadas de poli(dialilami-
na) y poli(dialcoholmetilamina), almidón catiónico y otros
polímeros muy catiónicos, naturales o sintéticos.

30 La cantidad de poli(β -alanina) modificada con glio

1 xal añadida al papel para impartir resistencia en seco y en húmedo temporal, es de 0,05 a 2% y generalmente 0,1 a 1% en peso basado en el peso de las fibras de celulosa.

5 Los ejemplos siguientes servirán para ilustrar el invento, las partes y porcentajes son en peso a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

10 Este ejemplo ilustra la preparación de una poli(β -alanina) aniónica modificada con glioxal típica, de este invento y su empleo como una resina con resistencia en seco y en húmedo temporal para el papel.

15 Parte A. En un matraz de fondo redondo de 5 litros de tres bocas equipado con un agitador de paletas, termómetro, y condensador se colocan 350 partes de acrilamida anhidra, 1,0 partes de fenil- β -naftilamina, y 3870 partes de cloro-
20 benceno. La mezcla se calienta a 85-90°C con agitación vigorosa para fundir y disolver parcialmente la acrilamida. A continuación se añaden escamas de hidróxido de sodio (1,0 partes). Después de un período de inducción, tiene lugar una
25 reacción exotérmica y se separa un polímero en las paredes del matraz y el agitador. Se añaden tres cargas más de 1,0 partes de catalizador a intervalos de 30 minutos, y la mezcla de reacción se calienta a aproximadamente 90°C durante 1 hora más. Se decanta el clorobenceno caliente y se recupera el polímero quebradizo y sólido resultante. El polímero es poli(β -alanina) ramificado, soluble en agua.

30 Parte B. Una muestra de poli(β -alanina) preparada en la Parte A se disuelve en agua que contiene 2% en moles de hidróxido de sodio (basado en las unidades repetidas de amida en el polímero) proporcionando una solución que contiene 25%

1 de poli(β -alanina). La solución se calienta a 90-100°C du
rante aproximadamente 30 minutos con un rociado de vapor
para eliminar el amoníaco liberado durante la reacción de
5 hidrólisis. La solución resultante se enfría a continuación
y el pH se disminuye dando una resina que contiene aproxi-
madamente 2% en moles de grupos carboxilo, medidos por va-
loración potenciométrica.

10 Parte C. A una solución acuosa al 15% de poli(β -alanina)
aniónica preparada como en la Parte B, se añade 25% en mo-
les (basados en las unidades repetidas de amida) de glioxal
en forma de una solución acuosa al 40%. El pH de la solución
resultante se mantiene a 9-10 a la temperatura ambiente has-
ta que tenga lugar un aumento de 4-6 unidades en la viscosi-
dad Gardner. A continuación la solución se diluye rápidamen-
15 te con agua hasta un contenido de sólidos total del 10% y
se ajusta a un pH 5,0 con ácido sulfúrico. La vida de alma-
cenamiento de la resina resultante es mayor de 6 meses sin
ninguna pérdida de eficacia.

20 Parte D. La poli(β -alanina) aniónica modificada con glioxal
preparada en la Parte C se evalúa como resina con resis-
tencia en seco y húmedo en pasta kraft blanqueada Rayonier.
Una mezcla 3:1 (en base seca) de soluciones acuosas de poli-
(β -alanina) aniónica modificada con glioxal y una resina
de aminopoliamida-epiclorhidrina (disponible comercialmente
25 de Hercules Incorporated con la marca registrada "Kymene
557") se emplea como resina reforzadora en el procedimiento
siguiente:

30 La pasta kraft blanqueada Rayonier se bate en un mo-
lino de ciclo hasta un refinó de Schopper-Riegler de 750 cc.
Partes de esta pasta, ajustadas a un pH de 6,5 con ácido sul

1 fúrico, se añaden al dosificador de una máquina formadora
de hojas de prueba Noble-Wood. Muestras de la resina refor-
zadora se añaden al dosificador en cantidades de 0,25%,
0,5% y 1% de sólidos basadas en los sólidos de la pasta.
5 A continuación se forman con la pasta hojas de prueba de
aproximadamente 18 kilogramos por 270 m² de peso base y
se secan durante 1 minuto a una temperatura de 100°C. Se
prepara una hoja de prueba testigo como anteriormente sin
la adición de una resina reforzadora. Las hojas de prueba
10 resultantes después de acondicionar a una temperatura de
24°C y a una humedad relativa de 50% durante más de 24 ho-
ras se ensayan en cuanto a resistencia en seco. Las hojas
de prueba también se ensayan para resistencia en húmedo
después de impregnación con agua destilada durante 10 se-
15 gundos y durante 2 horas para mostrar la naturaleza tempo-
ral de la resistencia en húmedo. Los resultados se muestran
en la Tabla 1.

Ejemplo 2

20 Este ejemplo ilustra la preparación de un poli(β -
-alanina) catiónica modificada con glicoxal típica de este
invento y su empleo como una resina de resistencia en seco
y húmedo para el papel.

Parte A. En un aparato similar al descrito en la Parte A
del Ejemplo 1 se colocan 20 partes de acrilamida anhidra,
25 35 partes de tolueno, y trazas de fenil- β -naftilamina. Se
añade suficiente K⁺Ot-Bu 0,5 M en t-BuOH a la mezcla calen-
tada bajo N₂ a 90-100°C para hacer que tenga lugar la poli-
merización como se pone de manifiesto por una reacción exo-
térmica sustancial y formación de polímero sólido. A conti-
30 nuación la mezcla resultante se calienta a 100°C durante

1 cinco horas; el tolueno se separa y se seca la poli(β -alanina) sólida.

Parte B. A una solución acuosa al 25% de poli(β -alanina) esencialmente neutra preparada en la Parte (A) se añade 7,5%
5 en moles (basada en las unidades repetidas de amida) cada uno de formaldehído (en forma de una solución acuosa) y cloruro de hidrato de dimetilamina. El pH se ajusta a 9,0-9,5 con hidróxido de sodio acuoso, y la solución se calienta 20 minutos en un baño de vapor a 70-80°C. El pH se vuelve a ajustar a continuación a 6-7. La resina resultante muestra que es catiónica por su capacidad para derivar la carga de la pasta de madera aniónica hacia la neutralidad eléctrica.

Parte C. A una solución al 20% en agua de la poli(β -alanina) catiónica preparada en la Parte B se añaden 25% en moles de
15 glioxal en forma de una solución acuosa al 40%. El pH de la mezcla se mantiene a 9-10 hasta que se observa un aumento de 4-6 unidades en la viscosidad Gardner. El nivel de sólidos total se lleva luego a 10% por dilución con agua, y el pH se ajusta a 4,5-5,0. La estabilidad de la resina resultante respecto a la gelificación es mayor de 6 meses.

Parte D. La poli(β -alanina) catiónica modificada con glioxal preparada en la Parte C de este Ejemplo se evalúa como resina de resistencia en seco y húmedo empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1. Se emplea una solución de esta
25 resina como única resina de refuerzo. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Evaluación de las resinas de poli(β -alanina) modificadas con glioxal
 como aditivos para papel

Resina	Porcentaje añadido, basado en la pasta (base seca)	Resistencia a la trac- ción en seco (kg/1 cm de ancho)	Resistencia a la tracción en húmedo(1)	
			(kg/1 cm de ancho)	(3)
Ninguna			10 seg.	2 horas
Ejemplo 1	0,25	2,97	0,09	0,07
"	0,50	3,52	0,41	0,26
"	1,00	3,85	0,69	0,34
Ejemplo 2	0,25	4,26	0,97	0,56
"	0,50	3,45	0,35	0,14
"	1,00	3,55	0,44	0,23
		3,42	0,67	0,25

- (1) Corregido a 18 kg/resma en base seca.
- (2) Obtenido después de inmersión durante 10 segundos en agua
- (3) Obtenido después de inmersión durante 2 horas en agua.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la preparación de una poli (β -alanina) modificada con glioxal típica, de este invento y su empleo como resina con resistencia en seco y en húmedo temporal para papel.

Parte A. En un matraz de fondo redondo de tres bocas equipado con un agitador de paletas, termómetro y condensador se colocan 200 partes de acrilamida anhidra, 0,44 partes de fenil- β -naftalimina y 400 partes de tolueno anhidro. La mezcla se calienta 30 minutos a una atmósfera de nitrógeno a 100°C con agitación hasta para fundir y disolver parcialmente la acrilamida. A continuación se añaden cuatro partes de t-butóxido de potasio, 1,2 N en t-butanol y la mezcla se calienta a aproximadamente 90°C durante 18 horas. Se decanta el tolueno caliente y el polímero sólido resultante se lava con acetona. El polímero es poli(β -alanina) ramificada y soluble en agua.

Parte B. Una solución acuosa al 30% de la poli(β -alanina) neutra preparada como se ha descrito antes se calienta a 40-50°C. A esta solución se añaden 50% en moles (basado en las unidades de amida del polímero) de glioxal como solución acuosa al 40%. El pH de la solución resultante se aumenta hasta aproximadamente 9,5 y se mantiene a la temperatura ambiente durante aproximadamente 10 minutos, durante cuyo tiempo se produce un aumento de la viscosidad Gardner. A continuación la solución se diluye rápidamente con agua hasta un contenido de 4% de sólidos total y se ajusta a pH 5,5 con ácido sulfúrico.

Parte C. La poli(β -alanina) neutra modificada con glioxal preparada en la Parte B se evalúa como resinas con resis-

1 tencia en seco y húmedo en hojas de prueba preparadas a
partir de pasta kraft blanqueada Rayonier al 100% (18 kg/
resma). Las hojas de prueba se sumergen durante 1 minuto
5 en una solución acuosa al 20% de la poli(β -alanina) neutra
modificada con glioxal a un pH de 6,0. Las hojas de prueba
se pasan luego a través de un rodillo de agarre y un cilin
dro secándose a 100°C.

Los datos de resistencia para las hojas así tratadas
se comparan con las hojas de prueba no tratadas como se re
10 coge a continuación.

Resistencia a la tracción (kg/cm)

	<u>Seco</u>	<u>Húmedo (10 se- gundos)</u>	<u>Húmedo (2 horas)</u>
15 Hojas de prueba sin tratar	3,46	0,16	-
Hojas de prueba tratadas	4,30	1,43	0,46

Las resistencias a la tracción se corrigen a 18 kg/resma
de peso básico.

REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de
Invención en España, por VEINTE años, son los que se reco-
gen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Procedimiento para preparar una poli(β -alani-
na) modificada con glioxal, que comprende: (a) polimerizar
acrilamida en presencia de un catalizador básico y un inhi-
bidor de radicales libres para producir poli(β -alanina)_{ra}
mificada y soluble en agua; (b) disolver la poli(β -alanina)
en agua para proporcionar una solución acuosa que tiene un
30 contenido de sólidos de 11 a aproximadamente 40%; y (c) añ
dir glioxal en la cantidad de aproximadamente 10 a aproxima

1 damente 100% en moles, basado en las unidades de repetición
de amida de la poli(β -alanina), produciendo así una poli
(β -alanina) modificada con glioxal.

5 2^a.- Procedimiento para preparar una poli(β -alani-
na) modificada con glioxal.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede y con los fines que se han especificado.

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

10 Madrid, 07. MAR 1977

P.A.

15 **Fernando de Elzaburu**
Por Poder.

20

25

30