

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 007 216**

51 Int. Cl.:

D21H 17/11 (2006.01)

D21H 17/14 (2006.01)

D21H 17/70 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

D21H 25/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2020** **PCT/FR2020/052238**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2022** **WO22117926**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2020** **E 20829004 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2024** **EP 4256128**

54 Título: **Procedimiento y dispositivo para la acilación de un material hidroxilado arrastrado en desplazamiento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.03.2025

73 Titular/es:

CELLULOTECH INC. (100.00%)
810 Humboldt Street, Suite a02
Victoria BC V8V 5B1, CA

72 Inventor/es:

SAMAIN, DANIEL

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ POVEDA, Sara

ES 3 007 216 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento y dispositivo para la acilación de un material hidroxilado arrastrado en desplazamiento

- 5 La invención se refiere a un procedimiento y un dispositivo de acilación de un material por síntesis cromatogénica, denominado material hidroxilado, sólido, portador de grupos hidroxilo (-OH), denominados hidroxilos reactogénicos, accesibles y capaces de reaccionar con un cloruro de ácido graso en estado gaseoso, siendo dicho material hidroxilado arrastrado en desplazamiento.
- 10 El documento WO2012/066015 describe un procedimiento de acilación de un sustrato hidroxilado arrastrado en desplazamiento, llevado a cabo por medio de un dispositivo de acilación que comprende:
- una bobinadora aguas arriba adaptada para recibir una bobina de sustrato hidroxilado;
 - un dispositivo de aplicación de un reactivo de injerto en una cara hidroxilada del sustrato hidroxilado en desplazamiento;
 - 15 - un rodillo calefactor que gira en un carenado que, junto con el rodillo calefactor, forma un entrehierro para recibir el sustrato hidroxilado arrastrado en desplazamiento en contacto con el rodillo calefactor;
 - un sistema de carga asociado al rodillo calefactor que permite poner en contacto la cara opuesta a la cara hidroxilada del sustrato hidroxilado con el rodillo calefactor;
 - 20 - un miembro, situado aguas abajo del rodillo calefactor para introducir una cuchilla de aire en el entrehierro que fluye en contracorriente hacia el sustrato hidroxilado y tiene por objeto barrer el sustrato, y arrastrar el exceso de reactivo de injerto y el ácido clorhídrico formado, y
 - un dispositivo de extracción de ácido clorhídrico dispuesto aguas arriba del rodillo calefactor;
 - un dispositivo aguas abajo para rebobinar el sustrato procesado.
- 25 El inventor ha descubierto que un sustrato acilado por medio del dispositivo del documento WO2012/066015 presenta una hidrofobia más baja que la que se obtiene aplicando una solución de cloruro de ácido graso en pentano al mismo sustrato hidroxilado, después de la aplicación de un caudal gaseoso. El procedimiento del documento WO2012/066015 no está optimizado. No proporciona al sustrato acilado una hidrofobia y una impermeabilidad al agua óptimas y suficientemente duraderas en el tiempo. A este respecto, el valor del ángulo de contacto de una gota de agua pura depositada sobre un sustrato acilado de acuerdo con el procedimiento del documento WO2012/066015 es ciertamente superior a 90°, pero se mantiene por debajo del valor óptimo de 150° obtenido aplicando una solución de cloruro de ácido graso en pentano.
- 30 El inventor considera que la cuchilla de aire que barre el sustrato hidroxilado en el entrehierro del dispositivo del documento WO2011/066015, si permite eliminar el ácido clorhídrico formado debido a la reacción, también arrastra el reactivo de injerto gaseoso, impidiendo que reaccione de forma óptima con el sustrato hidroxilado. El resultado son unas propiedades de hidrofobia insatisfactorias.
- 35 Por ello, se buscan soluciones para mejorar la eficacia y el rendimiento de la reacción de acilación. En particular, dichas soluciones se buscan para poder procesar un material hidroxilado a escala semiindustrial o industrial, y convertirlo en un material acilado con un rendimiento satisfactorio en términos de hidrofobia.
- 40 Por tanto, la invención tiene por objeto proponer un procedimiento de acilación por cromatografía y un dispositivo para llevar a cabo dicho procedimiento que permita transformar eficazmente un material sólido, portador de hidroxilos reactogénicos, que es hidrófilo debido a dichos hidroxilos reactogénicos, en un material hidrófugo e impermeable al agua.
- 45 En particular, la invención tiene por objeto proponer un procedimiento y dispositivo de este tipo para la producción de un material de papel acilado que sea permeable al aire e impermeable al agua.
- 50 Más particularmente, la invención tiene por objeto proponer un procedimiento y un dispositivo de este tipo para la producción de un material de papel acilado para descontaminación por filtración.
- Por tanto, la invención tiene por objeto proponer un método y un dispositivo de este tipo para acilar un material hidroxilado compuesto, principalmente, por fibras de celulosa.
- 55 La invención también tiene por objeto proponer un método y un dispositivo de este tipo para acilar un material hidroxilado, que permita optimizar la reacción de acilación mediante síntesis cromatogénica.
- La invención tiene por objeto, en particular, proponer un procedimiento y un dispositivo de este tipo para acilar un material de papel en forma de tira arrastrada en desplazamiento.
- 60 Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para acilar un material, denominado material hidroxilado, sólido, portador de grupos hidroxilo (-OH), denominados hidroxilos reactogénicos, accesibles y capaces de reaccionar con al menos un cloruro de ácido graso en estado gaseoso, en donde:
- 65 - dicho material hidroxilado es arrastrado en desplazamiento a través de un recinto, denominado recinto de acilación, que delimita un espacio interno en una atmósfera gaseosa;

- se aplica un cloruro de ácido graso en estado líquido en la superficie de dicho material hidroxilado arrastrado en desplazamiento;
 - la atmósfera gaseosa en dicho recinto de acilación se calienta de modo que la temperatura de la atmósfera gaseosa en contacto con dicho material hidroxilado arrastrado en desplazamiento en dicho recinto de acilación esté a una temperatura, denominada temperatura de injerto (T_g), inferior a la temperatura de vaporización del cloruro de ácido graso, concretamente, entre 150°C y 220°C, en particular, alrededor de 180°C y suficiente para permitir la acilación de dicho material hidroxilado que pasa por dicho recinto de acilación;
 - se mantiene un caudal de una composición gaseosa, concretamente un caudal de aire atmosférico, que fluye de aguas abajo hacia aguas arriba en dicho recinto de acilación a contracorriente de dicho material hidroxilado arrastrado en desplazamiento; mediante el cual:

○ un material, denominado material acilado, arrastrado en desplazamiento se forma debido a una reacción de acilación por injerto covalente que se produce en dicho recinto de acilación entre al menos una parte de dichos hidroxilos reactogénicos y cloruro de ácido graso en estado gaseoso, y
 ○ el ácido clorhídrico gaseoso producido debido a la reacción de acilación se mueve aguas arriba por el caudal de composición gaseosa, caracterizado por que el caudal de la composición gaseosa se ajusta de modo que el cloruro de ácido graso (en estado gaseoso o en forma de aerosol líquido disperso en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación) se mantenga en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación a una concentración tal que el cloruro de ácido graso en estado gaseoso esté presente en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación con una presión parcial sustancialmente igual a la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (T_g).

En todo el texto:

- la expresión "material hidroxilado/acilado" se refiere a un material que, introducido en dicho reactor de acilación en forma hidroxilada (hidroxilos libres), se convierte al desplazarse por dicho recinto de acilación en un material al menos parcialmente acilado, en donde al menos una parte de los grupos hidroxilo de dicho material hidroxilado se convierten en grupos acilo de dicho material acilado, y;
 - los términos "aguas arriba" y "aguas abajo" se definen con respecto al sentido de desplazamiento de dicho material hidroxilado desde una bobinadora de dicho material hidroxilado que se extiende aguas arriba de dicho recinto de acilación, hacia un miembro colector de material acilado debido a la reacción de acilación, extendiéndose el órgano de recogida aguas abajo de dicho recinto de acilación. Con respecto al sentido de circulación del caudal de la composición gaseosa a contracorriente del sentido del desplazamiento del material hidroxilado/acilado en dicho recinto de acilación, se mantienen en todo el texto, las definiciones de los términos "aguas arriba" y "aguas abajo", definidas con respecto al sentido de desplazamiento de dicho material hidroxilado/acilado. El caudal de la composición gaseosa circula a contracorriente de dicho material hidroxilado/acilado y generalmente aguas abajo de dicho recinto de acilación y del reactor de acilación hacia aguas arriba de dicho recinto de acilación y del reactor de acilación.

Por tanto, la invención se refiere a un procedimiento para el procesamiento industrial y/o preindustrial y a presión atmosférica de una banda o tira, concretamente envasada en rodillos o en hojas plegadas, de un material hidroxilado, es decir, portador de grupos hidroxilo libres, reactogénicos, que son accesibles y capaces de reaccionar con al menos un cloruro de ácido graso en estado gaseoso, de cara a su acilación, siendo dicho material hidroxilado arrastrado en desplazamiento de acuerdo con el eje longitudinal de la banda de dicho material hidroxilado/acilado en dicho recinto de acilación.

De acuerdo con el principio general de una reacción de acilación por cromatografía, un cloruro de ácido graso, concretamente un cloruro de ácido graso de cadena larga reacciona en estado gaseoso con un hidroxilo reactogénico del material hidroxilado para formar un enlace éster entre dicho material hidroxilado y la cadena grasa hidrocarbonada (R) del cloruro de ácido graso, de acuerdo con la siguiente ecuación (I):



En particular, la reacción de acilación se conoce por cromatografía aplicada a un material celulósico portador de dichos hidroxilos reactogénicos, tal como el papel. El compromiso de los hidroxilos reactogénicos e hidrófilos del material celulósico en enlaces éster formados con cadenas grasas hidrocarbonadas (R) aumenta la hidrofobia de las fibras de celulosa del material celulósico acilado, lo que le proporciona propiedades de hidrofobia y de impermeabilidad al agua. La reacción de acilación por cromatografía se produce en ausencia de cualquier disolvente, en particular, de cualquier disolvente orgánico. Tiene lugar en ausencia de cualquier catalizador y no requiere la eliminación de este último al final de la reacción. Se produce calentando cloruro de ácido graso a una temperatura inferior a su temperatura de vaporización y a presión atmosférica. También ayuda el hecho de que el ácido clorhídrico (HCl) gaseoso producido debido a la reacción es arrastrado por un caudal de composición gaseosa. Este arrastre limita, o incluso impide completamente, la hidrólisis del éster formado y desplaza el equilibrio de la reacción en el sentido de la formación de los productos de reacción y del material acilado (material-O-CO-R).

En un procedimiento de acuerdo con la invención, el caudal de la composición gaseosa se ajusta para que sea suficiente para arrastrar el ácido clorhídrico formado debido a la reacción y para desplazar el equilibrio de esta reacción, pero también para que sea suficientemente bajo para mantener, en la atmósfera gaseosa en dicho recinto

de acilación, el cloruro de ácido graso a una concentración de forma que el cloruro de ácido graso en estado gaseoso esté presente en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación con una presión parcial lo más próxima posible, concretamente sustancialmente igual, a la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (Tg).

En algunas realizaciones de un procedimiento de acuerdo con la invención, el cloruro de ácido graso, concretamente el cloruro de ácido graso en estado gaseoso- y el ácido clorhídrico se cuantifican en al menos uno de los fluidos elegidos entre el caudal de composición gaseosa que sale de dicho recinto de acilación y la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación, y al menos uno, concretamente cada uno, de los parámetros elegidos del grupo formado por:

- la cantidad de cloruro de ácido graso aplicada por unidad de superficie de dicho material hidroxilado arrastrado en desplazamiento;
- la velocidad de desplazamiento del material hidroxilado a través de dicho recinto de acilación;
- el tiempo de permanencia de dicho material hidroxilado en dicho recinto de acilación;
- el caudal de la composición gaseosa;
- la temperatura de la composición gaseosa, y;
- dicha temperatura de injerto (Tg) en dicho recinto de acilación;

se ajusta en función de esta cuantificación para:

- maximizar la concentración de ácido clorhídrico gaseoso, y para
 - minimizar la concentración de cloruro de ácido graso
- en el caudal de la composición gaseosa aguas arriba de dicho recinto de acilación.

En estos modos de realización, al menos uno de los parámetros mencionados anteriormente se ajusta para maximizar la concentración de ácido clorhídrico en el caudal de la composición gaseosa en la salida aguas arriba de dicho recinto de acilación, constituyendo la producción de un caudal de composición gaseosa rica en ácido clorhídrico un indicador del buen funcionamiento de la reacción de acilación. Al menos uno de los parámetros mencionados anteriormente se ajusta para reducir al mínimo la concentración de cloruro de ácido graso en el caudal de la composición gaseosa en la salida aguas arriba de dicho recinto de acilación.

En particular, se ajusta al menos uno de estos parámetros, concretamente la cantidad de dicho cloruro de ácido graso aplicado en la superficie de dicho material hidroxilado y/o dicha temperatura de injerto (Tg) y/o el caudal de la composición gaseosa y/o la velocidad de desplazamiento de dicho material hidroxilado y/o el tiempo de permanencia de dicho material hidroxilado en dicho recinto de acilación, de modo que la concentración del cloruro de ácido graso en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación, en las proximidades y en contacto con dicho material hidroxilado, corresponda sustancialmente a la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (Tg).

La presencia de cloruro de ácido graso (en estado gaseoso y en estado líquido de aerosol disperso en la atmósfera gaseosa) en una concentración excesiva en el caudal de la composición gaseosa aguas arriba de dicho recinto de acilación es indicativa de unas condiciones de reacción inadecuadas para permitir la reacción de una parte importante del cloruro de ácido graso y de dicho material hidroxilado. Estas condiciones pueden resultar inadecuadas, concretamente:

- una cantidad excesiva de cloruro de ácido graso depositado sobre dicho material hidroxilado, y/o
- una velocidad inadecuada de desplazamiento de dicho material hidroxilado, y/o
- un caudal excesivo de composición gaseosa que no permite mantener en el recinto de acilación, una concentración suficiente de cloruro de ácido graso, y/o
- un valor de temperatura en dicho recinto de acilación que no permita la reacción de acilación.

En un procedimiento de acuerdo con la invención, el cloruro de ácido graso en el caudal de la composición gaseosa se cuantifica por cualquier medio adecuado, dispuesto aguas arriba de dicho recinto de acilación y/o en dicho recinto de acilación. Puede cuantificarse de forma continua por medio de cualquier método de detección conocido, concretamente en el campo de la cromatografía analítica en fase gaseosa (CG). Dicha cuantificación puede, por ejemplo, realizarse por medio de un detector de ionización de llama (FID) o espectrometría de masas. El ácido clorhídrico puede cuantificarse en el caudal de composición gaseosa por cualquier medio adecuado, por ejemplo, por burbujeo del caudal de composición gaseosa en una composición acuosa y valoración métrica del pH de esta composición acuosa. Una cuantificación de este tipo del ácido clorhídrico y del cloruro de ácido graso en el caudal de la composición gaseosa en dicho recinto de acilación y/o aguas arriba de dicho recinto de acilación permite ajustar al menos uno de los parámetros mencionados anteriormente y optimizar el funcionamiento de la reacción de acilación.

En algunos modos de realización, la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación se somete a una agitación adaptada para:

- favorecer el intercambio de calor entre dicho material hidroxilado/acilado y la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación;

- permitir la evaporación del cloruro de ácido graso líquido y la difusión del cloruro de ácido graso gaseoso que emerge en dicho recinto de acilación;
- arrastrar el ácido clorhídrico formado debido a la reacción de acilación y limitar la degradación de dicho material hidroxilado/acilado debido a este ácido clorhídrico.

En combinación:

- un valor de concentración de cloruro de ácido graso en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación, para que la presión parcial del cloruro de ácido graso en estado gaseoso sea sustancialmente igual a la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (T_g);
- un valor bajo de concentración de cloruro de ácido graso en el caudal de la composición gaseosa aguas arriba de dicho recinto de acilación, y
- un valor de concentración de ácido clorhídrico en el caudal de la composición gaseosa aguas arriba de dicho recinto de acilación, alrededor de la magnitud del valor máximo teórico de la concentración que puede alcanzarse debido a la cantidad de cloruro de ácido graso aplicado a dicho material hidroxilado que constituyen una indicación de las condiciones óptimas de reacción.

En un procedimiento de acuerdo con la invención, al menos uno de los parámetros mencionados anteriormente se ajusta de modo que la concentración de cloruro de ácido graso en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación sea tal que la presión parcial de cloruro de ácido graso en estado gaseoso sea sustancialmente igual a la presión de vapor de saturación a dicha temperatura de injerto (T_g).

En el procedimiento y dispositivo de acilación de acuerdo con la invención, dicho recinto de acilación es un recinto confinado. Delimita un espacio bajo una atmósfera gaseosa en donde el cloruro de ácido graso en estado gaseoso puede estar presente, al menos en las inmediaciones de dicho material hidroxilado, con una presión parcial sustancialmente igual a la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (T_g), que favorece la reacción de acilación.

Preferentemente, la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación se calienta por medios de calentamiento sin que una superficie de calentamiento entre en contacto con dicho material hidroxilado. Sin embargo, nada impide que estos medios de calentamiento comprendan medios adicionales para el calentamiento por contacto de una superficie de calentamiento de los medios de calentamiento con dicho material hidroxilado.

En algunos modos de realización ventajosos, dicho material acilado arrastrado en desplazamiento se somete al reciclaje del exceso de cloruro de ácido graso, en donde:

- dicho material acilado arrastrado en desplazamiento atraviesa un recinto, denominado el recinto de reciclaje, que se extiende aguas abajo de dicho recinto de acilación y que delimita un espacio interno bajo una atmósfera gaseosa;
- calentándose la atmósfera gaseosa de dicho recinto de reciclaje que se eleva a una temperatura, denominada temperatura de extracción (T_e), superior a dicha temperatura de injerto (T_g) e inferior a la temperatura de vaporización del cloruro de ácido graso, concretamente entre 180°C y 240°C , concretamente alrededor de 200°C ;
- el caudal de la composición gaseosa fluye hacia dicho recinto de reciclaje a contracorriente del desplazamiento de dicho material acilado y, a continuación, en dicho recinto de acilación, de tal manera que el exceso de cloruro de ácido graso arrastrado por dicho material acilado en dicho recinto de reciclaje y vaporizado debido a dicha temperatura de extracción (T_e) se recicla en estado gaseoso en dicho recinto de acilación y se condensa en dicho recinto de acilación debido a la reducción de la temperatura.

En un procedimiento de acuerdo con la invención, dicho material acilado pasa por dicho recinto de reciclaje que se eleva a dicha temperatura de extracción (T_e) que es superior a dicha temperatura de injerto (T_g). Al menos una parte del cloruro de ácido graso en estado líquido depositado sobre dicho material acilado pasa al estado gaseoso debido a la entrada de dicho material acilado en dicho recinto de reciclaje a dicha temperatura de injerto (T_g) que es arrastrado por el caudal de la composición gaseosa y reciclaje en dicho recinto de acilación. El arrastre del cloruro de ácido graso en dicho recinto de acilación combinado con la disminución de la temperatura en dicho recinto de acilación favorece la condensación del cloruro de ácido graso en dicho recinto de acilación. Se favorece la acilación.

En algunos modos de realización, la atmósfera gaseosa de dicho recinto de reciclaje se calienta por medios de calentamiento sin que una superficie de calentamiento entre en contacto con dicho material acilado. Siendo esto así, nada impide que los medios de calentamiento de la atmósfera gaseosa en dicho recinto de reciclaje comprendan medios adicionales de calentamiento en contacto con dicho material acilado que contribuyen al calentamiento de la atmósfera gaseosa en dicho recinto de reciclaje.

En algunos modos de realización, dicho material hidroxilado, arrastrado en desplazamiento se somete a un precalentamiento, concretamente a un secado, en un recinto, denominado recinto de precalentamiento, situado aguas arriba de dicho recinto de acilación y que delimita un espacio interno bajo una atmósfera gaseosa, adaptada para que dicho material hidroxilado pueda pasar por ella en desplazamiento; presentando la atmósfera gaseosa de dicho recinto de precalentamiento un gradiente de temperatura creciente, denominado gradiente de precalentamiento, que se extiende entre una entrada aguas arriba de dicho material hidroxilado en dicho recinto de precalentamiento y una salida aguas abajo de dicho material hidroxilado hacia dicho recinto de acilación.

Dicho gradiente de precalentamiento puede extenderse desde la temperatura atmosférica, concretamente entre 20°C y 50°C, en la entrada aguas arriba y hasta dicha temperatura de injerto (Tg), concretamente entre 150°C y 220°C en la salida aguas arriba de dicho recinto de precalentamiento. Dicho gradiente de precalentamiento puede formarse en combinación:

- calentando una parte central de dicho recinto de precalentamiento a una temperatura, denominada temperatura de precalentamiento (Ts), comprendida entre la temperatura atmosférica y dicha temperatura de injerto (Tg), y
- por el caudal de la composición gaseosa que circula en dicho recinto de precalentamiento y que entra en dicho recinto de precalentamiento a dicha temperatura de injerto (Tg).

En estos modos de realización, el caudal de la composición gaseosa fluye:

- en dicho recinto de precalentamiento a contracorriente de dicho material hidroxilado, a continuación
- en un miembro de extracción del ácido clorhídrico formado debido a la reacción de acilación en dicho recinto de acilación.

Por un lado, dicho gradiente de precalentamiento permite secar dicho material hidroxilado que circula por dicho recinto de precalentamiento, siendo arrastrado el vapor de agua liberado por dicho material hidroxilado por el caudal de la composición gaseosa. Por otro lado, permite una condensación del cloruro de ácido graso en estado gaseoso arrastrado por el caudal de la composición gaseosa en dicho recinto de precalentamiento debido a la caída de temperatura de aguas abajo hacia aguas arriba de dicho recinto de precalentamiento.

En algunos modos de realización, la atmósfera gaseosa de dicho recinto de precalentamiento se calienta por medios de calentamiento sin que una superficie de calentamiento entre en contacto con dicho material hidroxilado. Sin embargo, en otras realizaciones, nada impide que los medios de calentamiento comprendan medios de calentamiento adicionales, concretamente un rodillo de calentamiento, que presenten una superficie de calentamiento en contacto con dicho material hidroxilado. Los medios de calentamiento de este tipo se eligen para llevar dicho material hidroxilado a una temperatura lo más cercana posible a dicha temperatura de injerto (Tg) en la salida aguas abajo de dicho recinto de precalentamiento.

En algunos modos de realización, la atmósfera gaseosa de dicho recinto de precalentamiento se somete a una agitación adaptada para favorecer el intercambio de calor entre la atmósfera gaseosa de dicho recinto de precalentamiento y dicho material hidroxilado y una condensación del cloruro de ácido graso en dicho material hidroxilado. Esta cámara de precalentamiento puede compartimentarse, estando provisto cada compartimento de un miembro para agitar la atmósfera gaseosa de ese compartimento.

En algunos modos de realización ventajosos de un procedimiento de acuerdo con la invención, dicho material hidroxilado/acilado es arrastrado en desplazamiento a través de un recinto compartimentado, entre una entrada aguas arriba y una salida aguas abajo de dicho recinto compartimentado, en donde:

- un primer compartimento de dicho recinto compartimentado está formado por dicho recinto de precalentamiento que se extiende en la parte aguas arriba de dicho recinto compartimentado;
- un segundo compartimento de dicho recinto compartimentado está formado por dicho recinto de reciclaje que se extiende en la parte aguas abajo de dicho recinto compartimentado, y
- un tercer compartimento de dicho recinto compartimentado está formado por dicho recinto de acilación, interpuesto entre dicho recinto de precalentamiento y dicho recinto de reciclaje; de modo que dicho material hidroxilado/acilado pase de aguas arriba a aguas abajo a través de dicho recinto de precalentamiento, de dicho recinto de acilación y de dicho recinto de reciclaje.

En algunos modos de realización de un procedimiento de acuerdo con la invención, al menos uno de los ácidos clorhídrico y del cloruro de ácido graso se analiza y dosifica en el caudal de la composición gaseosa y al menos un parámetro del procedimiento se ajusta en función de un resultado de esta dosificación, eligiéndose el parámetro ajustado de entre los siguientes parámetros:

- la cantidad de cloruro de ácido graso aplicado por unidad de superficie de dicho material hidroxilado;
- la velocidad de desplazamiento del material hidroxilado en dicho recinto de acilación;
- el caudal de la composición gaseosa;
- la temperatura de la composición gaseosa del caudal de la composición gaseosa;
- dicha temperatura de injerto (Tg);
- dicho gradiente de precalentamiento;
- dicha temperatura de reciclaje (Tr);
- la longitud del recorrido de dicho material hidroxilado en dicho recinto de precalentamiento;
- la longitud del recorrido de dicho material hidroxilado/acilado en dicho recinto de acilación, y
- la longitud del recorrido de dicho material acilado en dicho recinto de reciclaje.

En estos modos de realización, al menos uno de los parámetros mencionados anteriormente se ajusta para maximizar la concentración de ácido clorhídrico en el caudal de la composición gaseosa en la salida aguas arriba de dicho recinto compartimentado. Un caudal de este tipo de la composición gaseosa rica en ácido clorhídrico es un indicador del buen funcionamiento de la reacción de acilación. Al menos uno de los parámetros mencionados anteriormente se ajusta

para minimizar la concentración de cloruro de ácido graso en el caudal de la composición gaseosa en la salida aguas arriba de dicho recinto compartimentado. Al menos uno de los parámetros mencionados anteriormente se ajusta para optimizar la concentración de cloruro de ácido graso en el caudal de la composición gaseosa en dicho recinto de acilación.

- 5 La invención también se refiere a un dispositivo, denominado reactor de acilación, de acilación de un material, denominado material hidroxilado, sólido, portador de hidroxilos (-OH), denominados hidroxilos reactogénicos, accesibles y capaces de reaccionar con un cloruro de ácido graso en estado gaseoso, comprendiendo dicho reactor de acilación:
- medios para arrastrar en desplazamiento dicho material hidroxilado entre un bobinadora de dicho material hidroxilado
 - 10 que se extiende en la parte aguas arriba de dicho reactor de acilación y un miembro de recogida de un material acilado que se extiende en la parte aguas abajo de dicho reactor de acilación;
 - un recinto, denominado recinto de acilación;
 - o adaptado para ser atravesado por dicho material hidroxilado arrastrado en desplazamiento entre una entrada aguas arriba y una salida aguas abajo de dicho recinto de acilación;
 - 15 o que delimita un espacio en una atmósfera gaseosa, y
 - o provisto de medios para calentar y mantener esta atmósfera gaseosa a una temperatura, denominada temperatura de injerto (Tg), inferior a la temperatura de vaporización del cloruro de ácido graso, concretamente comprendida entre 150°C y 220°C, en particular alrededor de 180°C, y capaz de permitir la acilación de dicho material hidroxilado que pasa por dicho recinto de acilación;
 - 20 - un dispositivo de aplicación de un cloruro de ácido graso, concretamente de forma continua, en estado líquido a la superficie de dicho material hidroxilado arrastrado en desplazamiento, extendiéndose el dispositivo de aplicación aguas arriba de dicho recinto de acilación, y
 - medios para establecer un caudal de la composición gaseosa adaptados para que el caudal de la composición gaseosa pase a través de dicho recinto de acilación de aguas abajo a aguas arriba de dicho recinto de acilación y a
 - 25 contracorriente con respecto al desplazamiento de dicho material hidroxilado;

caracterizado por que comprende medios para ajustar el caudal de la composición gaseosa adaptados para mantener en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación una concentración de cloruro de ácido graso (en estado gaseoso o en forma líquida de aerosol disperso en la atmósfera gaseosa) tal que el cloruro de ácido graso en estado gaseoso

30 esté presente en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación con una presión parcial sustancialmente igual a la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (Tg).

La invención también se refiere a un regulador, denominado reactor de acilación, de acilación de un material, denominado material hidroxilado, sólido, portador de hidroxilos (-OH), denominados hidroxilos reactogénicos, accesibles y capaces de reaccionar con un cloruro de ácido graso en estado gaseoso, para la implementación del

35 procedimiento de acuerdo con la invención.

Las ventajas descritas anteriormente en relación con el procedimiento de acilación de dicho material hidroxilado también se aplican a dicho reactor de acilación.

40

En algunos modos de realización, dicho reactor de acilación de acuerdo con la invención comprende un recinto, denominado recinto de reciclaje, -diferente de dicho recinto de acilación, dispuesto aguas abajo de dicho recinto de acilación, que delimita un espacio bajo una atmósfera gaseosa y adaptado para ser atravesado por dicho material acilado en desplazamiento entre una entrada aguas arriba y una salida aguas abajo de dicho recinto de reciclaje (en

45 relación con el sentido de desplazamiento de dicho material hidroxilado/acilado), estando dicho recinto de acilación y dicho recinto de reciclaje en comunicación de composición gaseosa, de modo que el caudal de la composición gaseosa que pasa a través de dicho recinto de acilación de aguas abajo a aguas arriba de dicho reactor de acilación pasa primero a través de dicho recinto de reciclaje y luego a través de dicho recinto de acilación y a contracorriente con respecto al desplazamiento de dicho material acilado;

50 comprendiendo dicho recinto de reciclaje medios para calentar la atmósfera gaseosa en dicho recinto de reciclaje a una temperatura, denominada temperatura de extracción (Te), superior a dicha temperatura de injerto (Tg) e inferior a la temperatura de vaporización del cloruro de ácido graso a presión atmosférica, concretamente a una temperatura comprendida entre 180°C y 240°C, concretamente alrededor de 200°C.

55 En algunos modos de realización ventajosos, dicho reactor de acilación de acuerdo con la invención comprende un recinto, denominado recinto de precalentamiento, diferente de dicho recinto de acilación y de dicho recinto de reciclaje, dispuesto aguas arriba de la entrada de dicho recinto de acilación, adaptado para ser atravesado por dicho material hidroxilado en desplazamiento entre una entrada aguas arriba y una salida aguas abajo de dicho recinto de precalentamiento y delimitando un espacio interno bajo una atmósfera gaseosa;

60

estando provisto dicho recinto de precalentamiento de medios de calentamiento de la atmósfera gaseosa de dicho recinto de precalentamiento de acuerdo con un gradiente de temperatura creciente, denominado gradiente de precalentamiento, que se extiende entre una entrada aguas arriba de dicho material hidroxilado en dicho recinto de precalentamiento y una salida aguas abajo de dicho material hidroxilado desde dicho recinto de precalentamiento.

65

En algunos modos de realización, dicho reactor de acilación está formado por un recinto compartimentado a través

del cual dicho material hidroxilado/acilado pasa longitudinalmente arrastrado en desplazamiento entre una entrada y una salida de dicho recinto compartimentado, estando un primer compartimento de dicho recinto compartimentado formado por dicho recinto de precalentamiento que se extiende en la parte aguas arriba del recinto compartimentado, estando un segundo compartimento de dicho recinto compartimentado formado por dicho recinto de reciclaje que se extiende en la parte aguas abajo de dicho recinto compartimentado y estando un tercer compartimento de dicho recinto compartimentado formado por dicho recinto de acilación que se extiende en la parte intermedia del recinto compartimentado, interpuesta entre dicho recinto de precalentamiento y dicho recinto de reciclaje.

Dicho reactor de acilación es ventajosamente compacto. Su diseño es sencillo, cada uno de los tres recintos de acilación, de precalentamiento y de reciclaje es atravesado por el material hidroxilado/acilado arrastrado en desplazamiento y colocado de este modo sucesivamente en contacto con la atmósfera gaseosa de dicho recinto de precalentamiento de acuerdo con dicho gradiente de precalentamiento, a continuación, en contacto con la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación a dicha temperatura de injerto (T_g), a continuación, en contacto con la atmósfera gaseosa de dicho recinto de reciclaje a dicha temperatura de reciclaje (T_r). Por otro lado, el caudal de la composición gaseosa pasa sucesivamente por dicho recinto de reciclaje (en donde se carga con cloruro de ácido graso, esencialmente en forma gaseosa), luego por dicho recinto de acilación (en donde se descarga el cloruro de ácido graso debido al descenso de la temperatura y debido a la reacción de acilación y se carga con ácido clorhídrico debido a la reacción de acilación) y luego por dicho recinto de precalentamiento. Por lo tanto, basta con prever aberturas pasantes para dicho material hidroxilado/acilado y para el caudal de la composición gaseosa realizadas en las paredes que separan dicho recinto de acilación y dicho recinto de reciclaje, por un lado, y que separan dicho recinto de acilación y dicho recinto de precalentamiento, por otro lado.

Los medios de calentamiento de dicho recinto compartimentado, concretamente medios de calentamiento de dicho recinto de acilación, de dicho recinto de precalentamiento y de dicho recinto de reciclaje pueden ser de cualquier tipo. En algunos modos de realización, estos medios de calentamiento son medios de calentamiento remotos para dicho material hidroxilado/acilado arrastrado en desplazamiento y sin contacto con dicho material hidroxilado/acilado, adaptados para calentar y mantener:

- la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación a dicha temperatura de injerto (T_g);
- la atmósfera gaseosa de dicho recinto de reciclaje a dicha temperatura de extracción (T_e), y
- la atmósfera gaseosa de dicho recinto de precalentamiento de acuerdo con dicho gradiente de precalentamiento.

En algunos modos de realización, los medios de calentamiento pueden comprender al menos un intercambiador de calor cuya superficie de calentamiento esté al menos en contacto con dicha atmósfera gaseosa. En particular, en algunos modos de realización, dicho intercambiador de calor forma una pared exterior de dicho recinto de acilación, de dicho recinto de precalentamiento y/o de dicho recinto de reciclaje. Nada impide que estos medios de calentamiento comprendan medios de calentamiento adicionales por contacto de una superficie de calentamiento de los medios de calentamiento con dicho material hidroxilado.

Dicho reactor de acilación de acuerdo con la invención está provisto de un dispositivo de análisis adecuado para analizar y cuantificar las especies químicas, concretamente cloruro de ácido graso y ácido clorhídrico, presentes en el caudal de la composición gaseosa, concretamente en el caudal de la composición gaseosa que fluye hacia dicho recinto de acilación, en dicho recinto de reciclaje o en dicho recinto de precalentamiento, y/o en la salida aguas arriba de dicho recinto de acilación o de dicho recinto de precalentamiento o de dicho recinto compartimentado. El dispositivo de análisis es capaz de producir datos de cuantificación representativos de la concentración de cloruro de ácido graso y de la concentración de ácido clorhídrico en el caudal de la composición gaseosa. El dispositivo de análisis es capaz de producir datos de cuantificación representativos de la concentración de cloruro de ácido graso y de la concentración de ácido clorhídrico en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación. Un dispositivo de análisis de este tipo permite hacer un seguimiento (o "monitorización química"), concretamente un seguimiento continuo y en tiempo real, de la concentración de cloruro de ácido graso y la concentración de ácido clorhídrico en cualquier parte de dicho reactor de acilación.

Dicho dispositivo de análisis permite también ajustar concretamente en tiempo real, los parámetros ajustables de la reacción de acilación, tales como, por ejemplo, dicha temperatura de injerto (T_g), dicho gradiente de temperatura de precalentamiento (T_s), dicha temperatura de reciclaje (T_r), la velocidad de desplazamiento del material hidroxilado, el tiempo de permanencia de dicho material hidroxilado en dicho recinto de acilación, la densidad superficial de dicho cloruro de ácido graso aplicado a dicho material hidroxilado, el caudal de la composición gaseosa, en concreto.

En algunos modos de realización, dicho reactor de acilación comprende medios informáticos configurados para recibir los datos de cuantificación y para controlar a partir de estos datos de cuantificación, al menos uno, concretamente cada uno, de los miembros de dicho reactor de acilación, elegidos del grupo formado por:

- medios para arrastrar en desplazamiento dicho material hidroxilado;
- el dispositivo de aplicación del cloruro de ácido graso a la superficie de dicho material hidroxilado;
- medios de calentamiento de la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación hasta dicha temperatura de injerto (T_g);
- medios de calentamiento de la atmósfera gaseosa en dicho recinto de reciclaje hasta dicha temperatura de reciclaje (T_r);
- medios de calentamiento de la atmósfera gaseosa en dicho recinto de precalentamiento de acuerdo con dicho gradiente de precalentamiento;

- medios para establecer el caudal de composición gaseosa, y
- medios para controlar la temperatura de la composición gaseosa.

En algunos modos de realización, dicho recinto de acilación está equipado con medios para formar un caudal en dicho recinto de acilación, conocido como caudal transversal, de composición gaseosa de acuerdo con una dirección de flujo sustancialmente paralela al plano del material hidroxilado/acilado y sustancialmente ortogonal a la dirección de desplazamiento del material hidroxilado/acilado. Dichos medios son adecuados para acilar un material hidroxilado formado a partir de cartón ondulado. En este modo de realización, la dirección de flujo de dicho caudal transversal es sustancialmente paralela a las ondulaciones del cartón ondulado, de tal manera que dicho caudal transversal circule y pasa longitudinalmente por las luces formadas por las ondulaciones del cartón ondulado.

En algunos modos de realización, dicho reactor de acilación está provisto de un miembro para retener el ácido clorhídrico arrastrado por el caudal de la composición gaseosa y para liberar un caudal de la composición gaseosa sustancialmente exento de ácido clorhídrico. Es posible cualquier miembro de retención/atrapamiento de ácido clorhídrico. Puede tratarse de una trampa que contiene una solución acuosa de al menos un compuesto básico en donde se hace burbujear el caudal de la composición gaseosa. Ventajosamente, el caudal de la composición gaseosa liberado al exterior de dicho reactor de acilación está sustancialmente exento de ácido clorhídrico.

En algunas modos de realización de un reactor de acilación de acuerdo con la invención, al menos uno de dicho recinto de precalentamiento, de dicho recinto de acilación y dicho recinto de reciclaje está equipado con una pluralidad de rodillos de guía del material hidroxilado/acilado arrastrado en desplazamiento, colocados de forma que guíen el material hidroxilado/acilado arrastrado en desplazamiento de acuerdo con una trayectoria no lineal.

En ciertos modos de realización ventajosos de un reactor de acilación de acuerdo con la invención, el dispositivo de aplicación de cloruro de ácido graso en estado líquido a la superficie de dicho material hidroxilado comprende un dispositivo de distribución de cloruro de ácido graso sobre la superficie de dicho material hidroxilado, siendo el dispositivo de distribución un dispositivo de distribución giratorio que presenta una superficie de aplicación formada por un terciopelo provisto de elementos de terciopelo filamentosos, no reactivos frente al cloruro de ácido graso y capaces de:

- cargar cloruro de ácido graso por contacto con dicho al menos un cloruro de ácido graso, y
- liberar cloruro de ácido graso al entrar en contacto con dicho material hidroxilado, por contacto de los elementos filiformes del terciopelo con dicho material hidroxilado. En algunos modos de realización, el dispositivo de distribución es del tipo "rodillo de lacado".

El dispositivo de distribución permite una distribución regular, reproducible y homogénea de una pequeña cantidad de cloruro de ácido graso en la superficie de dicho material hidroxilado; siendo, sin embargo, esta pequeña cantidad suficiente para proporcionar al material acilado hidrofobia, una estanqueidad a los líquidos acuosos y una repelencia al agua al menos iguales, e incluso generalmente superiores, a la hidrofobia, estanqueidad y repelencia al agua de un material acilado obtenido por un procedimiento anterior a la invención.

La invención también se refiere a un método y un dispositivo para acilar un material sólido, portador de grupos hidroxilo (-OH), denominados hidroxilos reactogénicos, accesible y capaces de reaccionar con un cloruro de ácido graso en estado gaseoso, caracterizados en combinación por todo o parte de las características mencionadas anteriormente o en lo sucesivo. Cualquiera que sea su presentación formal, a menos que se indique explícitamente lo contrario, las distintas características mencionadas anteriormente o a continuación no deben considerarse estrecha o inextricablemente vinculadas entre ellas, pudiendo la invención referirse solamente a una de estas características estructurales o funcionales, o a una parte solamente de estas características estructurales o funcionales, o a una parte solamente de una de estas características estructurales o funcionales, o a cualquier agrupación, combinación o yuxtaposición de todas o parte de estas características estructurales o funcionales.

Otros objetivos, características y ventajas de la invención se harán evidentes a partir de los ejemplos ilustrativos y no limitativos de algunas modos de realización de la invención y de la siguiente descripción, que se refiere a las figuras adjuntas y, en donde:

- la Figura 1 es una representación esquemática en sección de un primer modo de realización particular de un reactor de acilación de acuerdo con la invención;
- la Figura 2 es una representación esquemática en sección de un segundo modo de realización particular de un reactor de acilación de acuerdo con la invención;
- la Figura 3 es una representación esquemática en perspectiva de un modo de realización particular de un recinto de acilación de un reactor de acilación de acuerdo con la invención, y
- la Figura 4 es un esquema sinóptico que ilustra un modo de realización particular de un procedimiento de acilación de acuerdo con la invención.

En las Figuras 1, 2 y 3, no se respetan las dimensiones y proporciones de los elementos del reactor de acilación. En particular, la longitud del reactor de acilación que se extiende de acuerdo con la dirección de desplazamiento del material hidroxilado se reduce con respecto a la sección transversal del reactor de acilación para mayor claridad.

El inventor ha determinado que:

- la vaporización del cloruro de ácido graso es necesaria para la reacción de acilación;
- la colocación de un material hidroxilado en un recinto cerrado saturado de cloruro de ácido graso en estado gaseoso a la temperatura de injerto (es decir, en ausencia de un caudal de la composición gaseosa) sólo conduce a una acilación lenta del material hidroxilado, incompatible con el procesamiento de un material hidroxilado arrastrado en desplazamiento;
- la aplicación de un caudal de aire intenso a un material hidroxilado que contenga cloruro de ácido graso en estado líquido, capaz de arrastrar el cloruro de ácido graso en estado gaseoso, solamente produce una baja acilación del material hidroxilado y una pérdida significativa de cloruro de ácido graso en estado gaseoso.

El inventor descubrió que para favorecer la reacción de acilación, hay que 1) aplicar cloruro de ácido graso en estado líquido a la superficie del material hidroxilado, 2) ajustar la temperatura de reacción a dicha temperatura de injerto (T_g) y 3) aplicar un caudal de aire justo suficiente para arrastrar el ácido clorhídrico formado debido a la reacción, pero también lo suficientemente bajo como para mantener el cloruro de ácido graso en condiciones de saturación en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación. De acuerdo con el inventor, la reacción de acilación por cromatografía procede de un estado físico particular del cloruro de ácido graso, que él denomina "estado de transición", que acompaña a la vaporización y/o condensación del cloruro de ácido graso, y que los cambios de estado (vaporización/condensación) del cloruro de ácido graso favorecen su reactividad. En efecto, si la concentración de cloruro de ácido graso es inferior a la concentración correspondiente a la tensión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (T_g), el cloruro de ácido graso líquido se evapora, pasa a la atmósfera gaseosa y al caudal de la composición gaseosa y no se vuelve a condensar sobre dicho material hidroxilado/acilado. Si la concentración de cloruro de ácido graso es al menos igual a la concentración correspondiente a la tensión de vapor de saturación, el cloruro de ácido graso gaseoso se vuelve a condensar antes de ser arrastrado por el caudal de la composición gaseosa. El inventor considera que si el caudal de aire (cuchillo de aire o "*air knife*") formado en el dispositivo del documento WO2012/066015 permite arrastrar el ácido clorhídrico, por el contrario no permite mantener en contacto con dicho material hidroxilado una atmósfera gaseosa con una concentración suficiente de cloruro de ácidos grasos, concretamente cloruro de ácido graso en este "estado de transición".

La cuchilla de aire de arrastre de ácido clorhídrico del documento WO2012/066015 no favorece las condiciones óptimas de acilación. El procedimiento y el dispositivo del documento WO2012/066015 no permiten producir un material acilado que presente una hidrofobia comparable a la de un material acilado obtenido por un procedimiento no industrial impregnando un material hidroxilado con una solución de cloruro de ácido graso en un disolvente orgánico, concretamente en pentano. Comparando la hidrofobia de un material acilado obtenido de acuerdo con el documento WO2012/066015 y la hidrofobia de un material acilado obtenido por el procedimiento no industrial, midiendo el índice de Cobb, midiendo el ángulo de contacto formado por una gota de agua depositada en la superficie del sustrato acilado y realizando pruebas de estanqueidad en una bolsa de agua formada a partir de dicho sustrato acilado, se observó que la hidrofobia del material acilado obtenido mediante el procedimiento WO2012/066015 es inferior a la hidrofobia del material acilado obtenido mediante el procedimiento no industrial y que el procedimiento y el dispositivo del documento WO2012/066015 no favorecen la reacción de acilación. Además, el procedimiento del documento WO2012/066015 permite obtener un material sólo imperfectamente acilado, a costa de depositar un exceso de cloruro de ácido graso, un exceso de cloruro de ácido graso que debe eliminarse del material al final del procedimiento.

De este modo, se ha determinado que es necesario ajustar las condiciones de acilación con respecto al cloruro de ácido graso aplicado a dicho material hidroxilado. A título de ejemplo, la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido palmítico ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}-\text{Cl}$) es de alrededor de 107 g/m^3 a una temperatura de 160°C y de alrededor de 205 g/m^3 a una temperatura de 180°C . La presión de vapor de saturación del cloruro de ácido esteárico ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CO}-\text{Cl}$) es de alrededor de 59 g/m^3 a la temperatura de 160°C y de alrededor de 117 g/m^3 a la temperatura de 180°C . La temperatura en dicho recinto de acilación debe, por tanto, ajustarse para maximizar la concentración del cloruro de ácido graso y la presión parcial del cloruro de ácido graso en estado gaseoso en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación. El caudal de la composición gaseosa también debe ajustarse en función de esta temperatura.

En un procedimiento de acuerdo con la invención, se mide concretamente la concentración de ácido clorhídrico en el caudal de la composición gaseosa que sale de dicho recinto de acilación, la concentración de cloruro de ácido graso en el caudal de la composición gaseosa que sale de dicho recinto de acilación y la concentración de cloruro de ácido graso en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación y se ajusta la temperatura de injerto (T_g) en dicho recinto de acilación y/o la cantidad de cloruro de ácido graso aplicado por unidad de superficie de dicho material hidroxilado y/o la velocidad de desplazamiento del material hidroxilado y/o el tiempo de permanencia de dicho material hidroxilado en dicho recinto de acilación, en dicho recinto de precalentamiento y/o en dicho recinto de reciclaje y/o el caudal de composición gaseosa, de acuerdo con los resultados de estas mediciones.

Una baja concentración de ácido clorhídrico en el caudal de la composición gaseosa aguas arriba de dicho recinto de acilación indica una baja eficiencia de acilación. Puede revelar un defecto en la aplicación del cloruro de ácido graso en dicho material hidroxilado, o un valor de temperatura demasiado bajo en dicho recinto de acilación. Una concentración elevada de ácido clorhídrico en el caudal de la composición gaseosa aguas arriba de dicho recinto de acilación y de alrededor de la magnitud del valor máximo teórico de presión parcial que es probable que se alcance debido a la cantidad de cloruro de ácido graso depositado es indicativa de unas condiciones de reacción óptimas, o

de una tasa de humedad del material hidroxilado demasiado elevada, lo que provoca la hidrólisis del cloruro de ácido graso que penaliza la reacción de acilación.

Una baja concentración de cloruro de ácido graso en el caudal de la composición gaseosa aguas arriba de dicho recinto de acilación es una indicación de un fallo en la aplicación del cloruro de ácido graso, de las condiciones óptimas de reacción, o de una temperatura demasiado baja en dicho recinto de acilación que no permite la reacción de acilación. Combinada con una concentración significativa de ácido clorhídrico, una concentración tan baja de este tipo de cloruro de ácido graso es un indicio de que las condiciones de reacción son óptimas.

Una concentración significativa de cloruro de ácido graso en el caudal de la composición gaseosa aguas arriba de dicho recinto de acilación puede indicar una deposición excesiva de cloruro de ácido graso aguas arriba, de condiciones de reacción no óptimas, concretamente un caudal demasiado elevado de composición gaseosa y/o una temperatura demasiado elevada en dicho recinto de acilación. La medición de la concentración de cloruro de ácido graso en dicho recinto de acilación permite certificar las condiciones óptimas de reacción, es decir, a la presión de vapor de saturación, pero sin excesos.

Una concentración de cloruro de ácido graso importante en dicho recinto de acilación es indicativa de una aplicación excesiva de cloruro de ácido graso aguas arriba, de condiciones de reacción no óptimas que dejan subsistir una cantidad importante de cloruro de ácido graso en la superficie de dicho material acilado, o de un caudal de composición gaseosa demasiado bajo.

Una concentración de ácido clorhídrico demasiado elevada en relación con las cantidades estequiométricas de la reacción de acilación puede indicar una reacción secundaria de la degradación del cloruro de ácido graso por el agua contenida en el material hidroxilado.

En la Figura 1 se muestra una primera variante de un dispositivo, denominado reactor de acilación 1, de acilación de un material, dicho material hidroxilado 30, sólido, portador de hidroxilos (-OH), denominados hidroxilos reactogénicos, que son accesibles y capaces de reaccionar con al menos un cloruro de ácido graso en estado gaseoso. Dicho reactor de acilación 1 comprende medios 2 de arrastre de desplazamiento de dicho material hidroxilado 30 entre una bobinadora 3 que se extiende en la parte aguas arriba de dicho reactor de acilación 1 y un miembro 4 para recoger un material acilado que se extiende en la parte aguas abajo de dicho reactor de acilación 1. El sentido de desplazamiento de dicho material hidroxilado/acilado 30, 40, 41 en dicho reactor de acilación se indica mediante las flechas 43. Los medios de accionamiento 2 están adaptados para permitir el desplazamiento del material hidroxilado 30, 40, 41 con una velocidad ajustable de desplazamiento, concretamente superior a 30 m/min, preferentemente superior a 100 m/min. La bobinadora 3 aguas arriba puede ser una bobinadora de material hidroxilado envasado en forma de rodillo o bobina y el miembro de recogida 4 puede ser miembro para enrollar y rebobinar el material acilado 41. Cualquier otra forma de bobinadora 3 es posible, por ejemplo, una bobinadora 3 de material hidroxilado envasado en forma de una sucesión de hojas plisadas.

Dicho reactor de acilación 1 representado en la Figura 1 comprende un recinto, denominado recinto de acilación 5, que delimita un espacio interno bajo una atmósfera gaseosa y que presenta una entrada aguas arriba 6 para dicho material hidroxilado 30 en dicho recinto de acilación 5 y una salida aguas abajo 7 para un material acilado 41 listo para ser envasado en el miembro de recogida 4. Cada una de la entrada aguas arriba 6 y la salida aguas abajo 7 forman una abertura, concretamente una ranura, en dicho recinto de acilación 5 que se extiende transversalmente con respecto al desplazamiento del material hidroxilado. El tamaño de la abertura de entrada aguas arriba y de la abertura de salida aguas abajo se eligen de forma que no impidan el desplazamiento del material hidroxilado y son suficientemente reducidas como para permitir el confinamiento controlado de la atmósfera gaseosa en dicho recinto de acilación 5. Dicho recinto de acilación 5 forma un espacio interno 38, 8, 39 bajo una atmósfera gaseosa y está adaptado para ser atravesada longitudinalmente por dicho material hidroxilado/acilado 30, 40, 41 arrastrado en desplazamiento de aguas arriba a aguas abajo de acuerdo con el sentido 43 del desplazamiento. Dicho recinto de acilación 5 presenta medios de calentamiento 19, 9, 15 de la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación 5. Los medios de calentamiento 19, 9, 15 están adaptados para permitir que la atmósfera gaseosa de al menos una zona, concretamente una zona central 8, de dicho recinto de acilación 5 se eleve a una temperatura, denominada temperatura de injerto (Tg), inferior a la temperatura de vaporización del cloruro de ácido graso y suficiente para permitir la acilación de dicho material hidroxilado 30 que pasa por dicho recinto de acilación 5. Los medios de calentamiento 19, 9, 15 pueden ser de cualquier tipo. Pueden ser intercambiadores de calor de 19, 9, 15, adaptados para calentar la atmósfera gaseosa por conducción. Sin embargo, nada impide que los medios de calentamiento 19, 9, 15 sean medios de calentamiento inductivos o radiativos. En un modo de realización particular, los intercambiadores de calor 19, 9, 15 están adaptados para poder calentar la atmósfera de dicho recinto de acilación 5 de acuerdo con un gradiente térmico por el cual la temperatura aumenta de aguas arriba a aguas abajo en dicho recinto de acilación 5, manteniéndose al menos una parte central de dicho recinto de acilación 5 a dicha temperatura de injerto (Tg). De esta forma, se optimiza la reacción de acilación por cromatografía.

El citado reactor de acilación 1 representado en la Figura 1 comprende medios de introducción 11 de un caudal de la composición gaseosa en la parte aguas abajo de dicho recinto de acilación 5. Permiten establecer un caudal de la composición gaseosa, concretamente un caudal de aire atmosférico, que atraviesa dicho recinto de acilación 5 de

aguas abajo a aguas arriba y a contracorriente con respecto al sentido de desplazamiento 43 de dicho material hidroxilado/acilado 30, 40, 41. En algunos modos de realización, los medios de introducción 11 del caudal de aire comprenden una turbina configurada para tomar aire atmosférico y formar el caudal de aire que entra en dicho recinto de acilación 5 por una entrada aguas abajo 47 del caudal de aire y que sale de dicho recinto de acilación 5 por una salida aguas arriba 51. En algunos modos de realización, la entrada aguas abajo 47 del caudal de aire coincide con la ranura de salida 7 del material acilado, de tal manera que el caudal de aire 36 que entra en dicho recinto de acilación 5 a través de la ranura de salida 7 del material hidroxilado se opone, concretamente impide completamente, la fuga de la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación 5 a través de la ranura 7. Los medios de introducción 11 del caudal de la composición gaseosa comprenden medios de ajuste de dicho caudal. También pueden incluir medios de calentamiento de este caudal de aire antes de su introducción en dicho recinto de acilación 5. La entrada aguas abajo 47 del caudal de aire en dicho recinto de acilación 5 forma una ranura que se extiende transversalmente a través de toda la anchura de dicho recinto de acilación 5 y a través de toda la anchura de la tira de material acilado. Esto permite la formación de una cuchilla de aire que distribuye el caudal de aire por toda la anchura de recinto de acilación 5. Nada impide que los medios de introducción 11 del caudal de aire en la parte aguas arriba de dicho recinto de acilación 5 comprendan una bomba de aspiración 11' de la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación 5, desembocando en la salida aguas arriba 51 del caudal de aire de dicho recinto de acilación 5.

En el reactor de acilación 1 representado en la Figura 1 y durante la realización del procedimiento de acuerdo con la invención, el caudal de aire que circula a contracorriente en dicho recinto de acilación 5 forma una cuchilla de aire cuyo caudal se ajusta de modo que sea suficiente para permitir el arrastre del ácido clorhídrico formado debido a la reacción de acilación, y de modo que sea suficientemente bajo para mantener en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación 5 una concentración de cloruro de ácido graso suficiente para permitir que tenga lugar la reacción.

La salida aguas arriba 51 del caudal de aire desemboca, accionado, en caso necesario, por la bomba de aspiración 11', en un dispositivo de análisis 37 de este caudal de aire. El dispositivo de análisis 37 comprende medios de análisis y cuantificación de las entidades químicas que puedan estar presentes en este caudal de aire, concretamente ácido clorhídrico gaseoso, cloruro de ácido graso y vapor de agua cuando proceda. Dicho reactor de acilación 1 comprende también un dispositivo de análisis y de cuantificación 52 del cloruro de ácido graso en el caudal de aire que sale de dicho recinto de acilación 5, siendo la composición de este caudal de aire saliente representativa de la composición de la atmósfera gaseosa en dicho recinto de acilación 5. Estos dispositivos de análisis 37, 52 permiten, en relación con un dispositivo informático 50, controlar el funcionamiento óptimo de la reacción de acilación y proporcionar instrucciones para proceder, en caso necesario, a un ajuste de al menos un parámetro de pilotaje de dicho reactor de acilación 1.

Dicho reactor de acilación 1 comprende también un miembro 24 de extracción del ácido clorhídrico gaseoso presente en el caudal de aire dispuesto aguas abajo del dispositivo de análisis 37 con respecto al caudal de aire. El miembro de extracción 24 está adaptado para atrapar el ácido clorhídrico gaseoso en el caudal de aire y liberar un caudal de aire sustancialmente exento de ácido clorhídrico a la atmósfera terrestre.

Dicho reactor de acilación 1 representado en la Figura 1 comprende un dispositivo de aplicación 10 de cloruro de ácido graso en dicho material hidroxilado 30 arrastrado en desplazamiento. El dispositivo de aplicación 10 es estacionario y permite depositar continuamente cloruro de ácido graso sobre el material hidroxilado 30 arrastrado en desplazamiento. El dispositivo de aplicación 10 se elige de modo que pueda realizar una deposición sobre las dos caras principales de dicho material hidroxilado 30 o sobre una sola de sus caras principales. El dispositivo de aplicación 10 puede incluir un dispositivo de impresión, en particular, un dispositivo de impresión flexográfica o de huecograbado. El dispositivo de aplicación (10) puede comprender un rodillo "anilox" cuyas dimensiones de sus celdas y densidad de superficie estén adaptadas a la cantidad de cloruro de ácido graso que se vaya a depositar.

Nada impide que el cloruro de ácido graso se deposite solamente en una de las dos caras principales de dicho material hidroxilado, ocultándose la otra cara de dicho material hidroxilado durante la deposición mediante una capa giratoria aplicada a la cara opuesta a la deposición y que acompaña el desplazamiento de dicho material hidroxilado. Nada impide la posibilidad de recubrir una de las caras del material hidroxilado con una cobertura de un material, concretamente almidón con alta movilidad giratoria, que sea incapaz de proporcionar hidrofobia a esta cara.

Dicho reactor de acilación 1 representado en la Figura 1 comprende un dispositivo de calentamiento 26 de dicho material hidroxilado 30 aguas arriba del dispositivo de aplicación del cloruro de ácidos grasos 10. Este dispositivo de calentamiento 26 es opcional. Está adaptado para poder calentar dicho material hidroxilado 30 a una temperatura adecuada para la posterior deposición del cloruro de ácido graso y su mantenimiento en estado líquido cuando se aplica al material hidroxilado. El dispositivo de calentamiento 26 puede ser de cualquier tipo, concretamente un dispositivo de calentamiento radiativo (por ejemplo, un dispositivo de calentamiento por infrarrojos) o un intercambiador de calor.

En una variante no representada de un reactor de acilación 1 de acuerdo con la invención, el dispositivo de aplicación puede comprender, por un lado, un dispositivo de impresión flexográfica aguas arriba o un dispositivo de impresión heliográfica para depositar el cloruro de ácido graso en racimos discontinuos lateralmente sobre la superficie del material hidroxilado y, por otra lado, un miembro aguas abajo para distribuir el cloruro de ácido graso por toda la superficie de dicho material hidroxilado. Dicho miembro de distribución puede presentar una superficie de contacto con dicho material hidroxilado formada por un terciopelo provisto de elementos filamentosos de terciopelo. Dicho

miembro de distribución permite formar un depósito de superficie uniforme de dicho material hidroxilado con una densidad de cloruro de ácido graso por metro cuadrado de material hidroxilado de entre 20 mg/m² y 1 g/m². Dicho miembro de distribución puede ser del tipo "rodillo de lacado" y esta etapa de distribución se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 40°C y 190°C.

En la Figura 2 se muestra una segunda variante de un reactor de acilación 1 de acuerdo con la invención. Dicho reactor de acilación 1 comprende:

- medios de arrastre 2 de dicho material hidroxilado 30;
- un dispositivo de aplicación 10 del cloruro de ácido graso a dicho material hidroxilado (30) arrastrado en desplazamiento;
- un dispositivo de calentamiento 26 de dicho material hidroxilado (30) aguas arriba del dispositivo de aplicación 10 del cloruro de ácido graso o de los cloruros de ácidos grasos;
- medios de introducción 11 de un caudal de aire atmosférico en dicho recinto compartimentado 21 y de circulación de este caudal de aire de aguas abajo a aguas arriba y a contracorriente con respecto al sentido de desplazamiento 43 de dicho material hidroxilado/acilado 30, 40, 41 en dicho recinto compartimentado 21;
- un miembro de extracción 24 del ácido clorhídrico gaseoso presente en el caudal de la composición gaseosa dispuesto aguas abajo del dispositivo de análisis 37 con respecto al caudal de la composición gaseosa como se muestra en la Figura 1.

Dicho reactor de acilación 1 representado en la Figura 2 comprende un recinto compartimentado 21 que presenta una entrada aguas arriba 22 de dicho material hidroxilado 30 en el recinto compartimentado 21 y una salida aguas abajo 23 de un material acilado 41 listo para ser envasado en el miembro de recogida 4. Cada una de la entrada aguas arriba 22 y la salida aguas abajo 23 forma una abertura, concretamente una ranura, en dicho recinto compartimentado 21 que se extiende transversalmente con respecto al desplazamiento del material hidroxilado/acilado. El tamaño de la abertura de entrada aguas arriba 22 y de la abertura de salida aguas abajo 23 se eligen de forma que no impidan el desplazamiento del material hidroxilado y son suficientemente pequeñas para permitir el confinamiento controlado de la atmósfera gaseosa en dicho recinto compartimentado 21. Dicho recinto compartimentado 21 está formado por tres compartimentos 16, 5, 12 yuxtapuestos y adaptados para ser atravesados uno tras otro por dicho material hidroxilado/acilado 30, 40, 41 arrastrado en desplazamiento de aguas arriba a aguas abajo. Comprende, de aguas arriba a aguas abajo, un primer compartimento que se extiende en la parte aguas arriba de dicho reactor de acilación 1 y que forma un recinto, denominado recinto de precalentamiento 16, que delimita un espacio interno 38 bajo una atmósfera gaseosa que presenta un gradiente de temperatura creciente entre la entrada 17 y la salida 18 de dicho material hidroxilado 30. Dicho recinto de precalentamiento 16 comprende al menos un intercambiador de calor 19, concretamente una pluralidad de intercambiadores, dispuesto en el espacio interno 38 de dicho recinto de precalentamiento 16. El intercambiador de calor o los intercambiadores de calor 19 están adaptados para poder calentar la atmósfera gaseosa de dicho recinto de precalentamiento 16 de acuerdo con dicho gradiente de precalentamiento. De este modo, dicho material hidroxilado 30 que pasa por dicho recinto de precalentamiento 16 que se eleva hasta dicha temperatura de precalentamiento (Tp) se seca al menos parcialmente. Por ejemplo, dicho gradiente de temperatura puede extenderse desde una temperatura aguas arriba de alrededor de la temperatura atmosférica, concretamente de alrededor de 40°C, hasta una temperatura aguas abajo de alrededor de la temperatura de injerto (Tg). Evidentemente, este gradiente de temperatura se establece teniendo en cuenta el caudal de aire caliente que pasa por dicho recinto de precalentamiento 16 de aguas abajo a aguas arriba, a contracorriente del material hidroxilado 30 en desplazamiento.

Dicho recinto compartimentado 21 comprende un segundo compartimento que se extiende aguas abajo de dicho recinto de precalentamiento 16. Este segundo compartimento forma la recinto de acilación 5, que delimita un espacio interno 8 bajo una atmósfera gaseosa que puede calentarse hasta dicha temperatura de injerto (Tg), inferior a la temperatura de vaporización de cada cloruro de ácido graso, concretamente comprendida entre 150°C y 220°C, concretamente de alrededor de 180°C, y capaz de permitir la acilación de dicho material hidroxilado 30 que pasa por dicho recinto de acilación 5. Dicho recinto de acilación 5 comprende al menos un intercambiador de calor 9 dispuesto en el espacio interno 8 de dicho recinto de acilación 5. El intercambiador de calor 9 está adaptado para poder calentar, concretamente por convección, la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación 5 hasta dicha temperatura de injerto (Tg).

Dicho recinto compartimentado 21 también comprende un tercer compartimento que se extiende aguas abajo de dicho recinto de acilación 5 y en la parte aguas abajo de dicho recinto compartimentado 21. Este tercer compartimento forma un recinto, denominado recinto de reciclaje 12, que delimita un espacio interno 39 bajo una atmósfera gaseosa que puede calentarse hasta alcanzar una temperatura, denominada temperatura de reciclaje (Tr), por inferior a la temperatura de vaporización del cloruro de ácido graso y superior a dicha temperatura de injerto (Tg), concretamente a una temperatura comprendida entre 180°C y 240°C, en particular alrededor de 200°C. Dicha temperatura de reciclaje (Tr) se elige para favorecer la conversión líquido/gas del cloruro de ácido graso en dicho recinto de reciclaje 12.

En dicho reactor de acilación 1 mostrado en la Figura 2, durante la implementación del procedimiento de acuerdo con la invención, el caudal de aire atmosférico que circula de aguas abajo a aguas arriba en dicho recinto compartimentado 21 permite arrastrar la atmósfera gaseosa de dicho recinto de reciclaje 12 (y el cloruro de ácido graso en estado gaseoso) hacia dicho recinto de acilación 5. El descenso de temperatura entre los dos recintos provoca la condensación de una parte del cloruro de ácido graso gaseoso en dicho recinto de acilación 5. La adición de cloruro

de ácido graso a dicho recinto de acilación 5 modifica el equilibrio líquido/gas del cloruro de ácido graso en dicho recinto de acilación 5 y favorece el estado de transición del cloruro de ácido graso y la reacción de acilación. El caudal de aire también permite un arrastre de la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación 5 en dicho recinto de precalentamiento 16, de tal manera que la reducción de temperatura entre los dos recintos de acilación y precalentamiento 5, 16 haga que el cloruro de ácido graso se condense en dicho recinto de precalentamiento 16 y se recicle en dicho recinto de acilación 5 debido al desplazamiento de dicho material hidroxilado 30.

Dicho recinto compartimentado 21 comprende un primer tabique de separación 48 que se extiende entre dicho recinto de reciclaje 12 y dicho recinto de acilación 5. Este tabique de separación 48 presenta una abertura de entrada 13 de dicho material acilado 40 en dicho recinto de reciclaje 12 y para la salida 7 de dicho material acilado 40 de dicho recinto de acilación 5. El primer tabique de separación 48 también presenta una abertura de salida 45 para el caudal de la composición gaseosa que coincide con la ranura de salida 7 de dicho material acilado 40 de dicho recinto de acilación 5. Esta abertura de salida de aire 45 permite controlar el caudal de la composición gaseosa que fluye desde dicho recinto de reciclaje 12 hacia dicho recinto de acilación 5. Dicho recinto compartimentado 21 comprende un segundo tabique 49 que se extiende entre dicho recinto de acilación 5 y dicho recinto de precalentamiento 16. Este tabique de separación 49 presenta una abertura de entrada 6 de dicho material hidroxilado 40 en dicho recinto de acilación 5 y de salida 18 de dicho material hidroxilado 30 de dicho recinto de precalentamiento 16. El tabique de separación 49 también presenta una abertura de salida de aire 46 que coincide con la ranura de entrada 6 de dicho material acilado 40 en dicho recinto de acilación. Esta abertura 46 permite el paso controlado del caudal de la composición gaseosa que fluye desde dicho recinto de acilación 5 hacia dicho recinto de precalentamiento 16.

La parte anterior del reactor de acilación 1 representado en la Figura 2 comprende en su parte aguas arriba, concretamente en la parte aguas arriba de dicho recinto de precalentamiento 16, una salida 51 para el caudal de aire atmosférico que desemboca en un dispositivo de análisis 37 de dicho caudal de aire, como se muestra en la Figura 1. El dispositivo de análisis 37 comprende medios de análisis y cuantificación de las entidades químicas probablemente presentes en el caudal de la composición gaseosa, concretamente vapor de agua, ácido clorhídrico gaseoso y cloruro de ácido graso. Dicho dispositivo de análisis 37 puede utilizarse para determinar si la reacción de acilación se está desarrollando de forma óptima y/o si es necesario ajustar al menos un parámetro del reactor de acilación 1. Únicamente a modo de ejemplo, una tasa de vapor de agua elevada en la composición gaseosa que sale de dicho recinto de precalentamiento 16 es indicativo de un material hidroxilado 30 que presenta una tasa de humedad elevada, por lo que cabe esperar un aumento de la temperatura en dicho recinto de precalentamiento 16. Igualmente, una baja concentración de ácido clorhídrico gaseoso en la composición gaseosa en la salida aguas arriba 51 de dicho recinto de precalentamiento 16 es indicativa de un funcionamiento no óptimo y/o incompleto de dicha reacción de acilación. Debe ajustarse la velocidad de desplazamiento de dicho material hidroxilado y/o el caudal de aire y/o dicha temperatura de injerto (T_g), por ejemplo, para que la concentración de ácido clorhídrico gaseoso en el caudal de la composición gaseosa sea máxima. Una concentración elevada de cloruro de ácido graso en el caudal de aire puede ser indicativa, por un lado, de una acilación parcial y, por otro, del riesgo de que el exceso de cloruro de ácido graso permanezca en el material acilado y afecte a sus propiedades hidrófobas. En cualquier caso, estos análisis permiten ajustar objetivamente los parámetros de control de dicho reactor de acilación 1. Dichos análisis pueden llevarse a cabo por medio de uno o varios dispositivos analíticos conocidos *per se*, por ejemplo, por medio de un detector de ionización de llama y/o un espectrómetro de masas. Dichos ajustes pueden llevarse a cabo automáticamente mediante medios informáticos 50 para controlar dicho reactor de acilación 1.

Un detalle de un reactor de acilación 1 de acuerdo con una cuarta variante de la invención se muestra en la Figura 3. En este detalle, sólo se muestra dicho recinto de acilación 5. Dicho recinto de acilación 5 delimita un espacio interno 8 bajo una atmósfera gaseosa en donde los medios de calentamiento 9 están dispuestos a distancia de dicho material hidroxilado/acilado 30, 40 que pasa por dicho recinto de acilación 5. Los medios de calentamiento 9 están adaptados para elevar la temperatura de la atmósfera gaseosa en dicho recinto de acilación 5 a dicha temperatura de injerto (T_g). Los medios de calentamiento 9 no están en contacto con dicho material hidroxilado/acilado 30, 40, de tal manera que el calentamiento de este último se obtiene en contacto con la atmósfera gaseosa calentada a dicha temperatura de injerto (T_g). Dicho recinto de acilación 5 comprende rodillos de guía 25 que se extienden en el espacio interno 8 de dicho recinto de acilación 5 y permiten que dicho material hidroxilado/acilado 30, 40 sea guiado en dicho recinto de acilación 5 de acuerdo con una trayectoria no lineal. Los rodillos de guía 25 aumentan el tiempo de permanencia del material hidroxilado/acilado 30, 40 en dicho recinto de acilación 5 y la eficacia de la reacción de acilación. En el modo de realización representado, dicho reactor de acilación 1 comprende medios de agitación adaptados para formar un recinto de acilación 5, un caudal de aire, denominado caudal de aire transversal 20, de acuerdo con una dirección de desplazamiento sustancialmente paralela al plano del material hidroxilado 30 y sustancialmente ortogonal a la dirección de desplazamiento 43 del material hidroxilado 30. Dicho caudal transversal 20 se elige de forma que no modifique sustancialmente el caudal de la composición gaseosa que fluye de aguas abajo a aguas arriba en dicho reactor de acilación. Evidentemente, dichos medios de agitación y de formación de dicho caudal transversal 20 son controlados por el dispositivo informático 50, de modo que la concentración de cloruro de ácido graso en dicho caudal transversal 20 corresponda a la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (T_g).

Un esquema sinóptico de una variante de un procedimiento de acilación de un material, denominado material hidroxilado 30, sólido, portador de grupos hidroxilo ($-OH$), denominados hidroxilos reactogénicos, que son accesibles y capaces de reaccionar con un cloruro de ácido graso 29 en estado gaseoso se representa en la Figura 5. Dicho

material hidroxilado 30 puede ser un material celulósico. El material puede ser papel o cartón, concretamente cartón ondulado. También puede ser un tejido. Dicho material hidroxilado 30 puede presentar una superficie irregular y muy rugosa. Puede ser poroso o no poroso. Nada impide que dicho material hidroxilado 30 sea un material de papel calandrado que presente una superficie regular y poco rugosa. También puede tratarse de un material hidroxilado no poroso que presenta hidroxilos reactogénicos portados por al menos un polímero portador de dichos hidroxilos reactogénicos. Uno polímero de este tipo es el PVA (alcohol polivinílico). Dicho material hidroxilado puede presentar una capa superficial exterior formada por alcohol polivinílico. En particular, puede tratarse de un material celulósico, concretamente un material de papel, que es hermético y no poroso mediante la aplicación superficial de una capa de PVA. Dicho material hidroxilado es ventajosamente flexible, es decir, que pueda deformarse por el efecto de su propio peso. Dicho material hidroxilado puede ser un material de papel reticulado en donde la movilidad giratoria de las fibras de celulosa reticuladas de esta manera está restringida y cuyas propiedades de resistencia mecánica en general y, en particular, de resistencia en condiciones húmedas ("*wet-strength*") están mejoradas. Dicho material hidroxilado puede ser un material de papel reticulado por al menos un grupo de átomos de reticulación, por ejemplo reticulado con 1-cloro-2,3-epoxipropano ("epiclorhidrina" o "epiclorhidrina").

En un procedimiento de acuerdo con la invención, dicho material hidroxilado 30, por ejemplo en forma de tira envasada en un rodillo, es arrastrado en desplazamiento de acuerdo con una dirección de desplazamiento paralela a la dimensión mayor de la tira entre una bobinadora que se extiende en la parte aguas arriba de dicho reactor de acilación 1 y un miembro de recogida de un material acilado que se extiende en la parte aguas abajo de dicho reactor de acilación 1. En un procedimiento de acuerdo con la invención, el material hidroxilado 30 arrastrado en desplazamiento se somete a un precalentamiento 101. El precalentamiento 101 puede llevarse a cabo por cualquier medio, por ejemplo, sometiendo el material hidroxilado 30 a un calentamiento radiativo mediante radiación infrarroja. El precalentamiento 101 eleva la temperatura de dicho material hidroxilado 30 a una temperatura que facilita la deposición del cloruro de ácido graso 28 en estado líquido. Se forma un material hidroxilado 31 precalentado listo para recibir una composición 28 que contenga al menos un cloruro de ácido graso.

Se procede a una etapa 102 de deposición estacionaria continua de una composición 28 de este tipo que comprende al menos un cloruro de ácido graso sobre el material hidroxilado 31. La composición de la deposición 28 puede comprender uno o varios cloruros de ácidos grasos. Puede formarse únicamente a partir de al menos un cloruro de ácido graso o de un único cloruro de ácido graso. El cloruro de ácido graso se elige del grupo formado por cloruros de ácido de la fórmula $R-CO-Cl$, en donde R es una cadena hidrocarbonada que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 17 (inclusive) y 29 (inclusive), concretamente entre 21 (bolardo incluido) y 29 (bolardo incluido). El cloruro de ácido graso puede ser cloruro de ácido behénico ($C_{22}H_{43}OCl$), cloruro de ácido palmítico ($C_{16}H_{31}OCl$) y/o cloruro de ácido esteárico ($C_{18}H_{35}Cl$). La composición de deposición 28 se deposita sobre una y/u otra de las dos caras principales de dicho material hidroxilado 31.

En un procedimiento de acuerdo con la invención, se deposita sobre la superficie de dicho material hidroxilado 31 una cantidad de cloruro de ácido graso por unidad de superficie de dicho material hidroxilado 30,31, necesaria y suficiente para que la concentración del cloruro de ácido graso en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación a dicha temperatura de injerto (T_g) sea tal que la tensión de vapor del cloruro de ácido graso en estado gaseoso sea sustancialmente igual a la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (T_g). En particular, se deposita una cantidad de cloruro de ácido graso, elegida de manera que el cloruro de ácido graso esté en ligero exceso estequiométrico con relación a dichos hidroxilos reactogénicos de dicho material hidroxilado 30, 31. Por ejemplo, se deposita unidad de superficie de dicho material hidroxilado 30, 31 una cantidad de cloruro de ácido graso o de cloruros de ácidos grasos de alrededor de 1,5 veces la cantidad máxima de cloruro de ácido graso o cloruros de ácidos grasos capaces de reaccionar con esta misma superficie del material hidroxilado 30, 31. En particular, una deposición superficial de este tipo de dicho material hidroxilado 30,31 se lleva a cabo con una cantidad de cloruro de ácido graso o cloruros de ácidos grasos depositados por metro cuadrado de material hidroxilado 30,31 comprendido entre 20 mg/m^2 y 1 g/m^2 .

En el modo de realización representado en la Figura 5, el cloruro de ácido graso en estado líquido se aplica a la superficie de dicho material hidroxilado antes de su entrada en dicho recinto de acilación. Sin embargo, nada impide que el cloruro de ácido graso se aplique en estado líquido a la superficie de dicho material hidroxilado durante una fase 104 de secado de dicho material hidroxilado en dicho recinto de precalentamiento 16. Nada impide que el cloruro de ácido graso se aplique en estado líquido a la superficie de dicho material hidroxilado en desplazamiento por dicho recinto de acilación a dicha temperatura de injerto (T_g) o a una temperatura próxima a dicha temperatura de injerto (T_g).

En algunos modos de realización de un procedimiento de acilación de acuerdo con la invención, la etapa 102 comprende la deposición de la composición 28 de cloruro de ácido graso por medio de un dispositivo de impresión elegido del grupo formado por los dispositivos de impresión flexográfica y los dispositivos de impresión en huecogrado. Esta deposición forma un material, dicho material impreso 32, recubierto con el cloruro de ácido graso y en donde el cloruro de ácido se distribuye en la superficie de dicho material impreso 32 en forma de racimos discontinuos. Cuando la deposición se realiza por medio de un dispositivo de impresión de este tipo, se realiza una etapa 103 de distribución y homogeneización de la deposición. Este etapa de distribución se lleva a cabo cepillando la superficie por medio de un miembro de distribución que presenta una superficie de contacto formada por un terciopelo provisto de elementos de terciopelo filiformes que no son reactivos frente al cloruro de ácido graso.

Esta etapa de distribución 103 forma un material hidroxilado 33 recubierto por una deposición homogénea y regular de cloruro de ácido graso. Por su accionamiento de desplazamiento, el material recubierto 33 se introduce en dicho recinto de precalentamiento 16, cuya atmósfera gaseosa se calienta de acuerdo con un gradiente de temperatura creciente de aguas arriba a aguas abajo. El resultado es una fase de secado 104 de dicho material recubierto 33 por pérdida de agua en forma de vapor. El vapor de agua formado en dicho recinto de precalentamiento 16 es transportado por un caudal de aire que circula en dicho recinto compartimentado 21 a contracorriente del material revestido 33. Esta fase de secado da como resultado un material 34 sustancialmente deshidratado. Debido a su arrastre en desplazamiento, el material deshidratado 34 se introduce en dicho recinto de acilación 5 elevado a dicha temperatura de injerto (Tg). Dicho material deshidratado 34 entra, mientras se desplaza, en contacto con la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación 5, que presenta una presión parcial de cloruro de ácido graso gaseoso sustancialmente igual a la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (Tg). El cloruro de ácido graso 29 en estado gaseoso reacciona con dicho material deshidratado 34 para formar un material acilado 40 por reacción de acilación cromatogénica. Debido a esta reacción, se libera ácido clorhídrico 35 en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación 5. El ácido clorhídrico formado de esta manera es arrastrado por el caudal de aire 36 que circula en dicho recinto de acilación 5 procedente de dicho recinto de reciclaje 12 y hacia dicho recinto de precalentamiento 16. Arrastrar al ácido clorhídrico 35 fuera de dicho recinto de acilación 5 favorece la reacción de acilación. La reacción de acilación por síntesis cromatogénica se mantiene en dicho recinto de acilación 5 debido a que el caudal de la composición gaseosa 36 que circula a contracorriente con respecto al desplazamiento del material deshidratado/acilado 34, 40 presenta una presión parcial de cloruro de ácido graso gaseoso o de cloruros de ácidos grasos gaseosos 29 que es baja y contribuye al paso al estado gaseoso del cloruro(s) de ácido graso en estado líquido depositado sobre el material hidroxilado/acilado.

Debido a su arrastre en desplazamiento, el material acilado 40 se introduce en dicho recinto de reciclaje 12 que delimita un espacio interno 8 bajo una atmósfera gaseosa mantenida a dicha temperatura de extracción (Te) superior a dicha temperatura de injerto (Tg), pero inferior a la temperatura de vaporización de dicho al menos un cloruro ácido. Debido al aumento de la temperatura de la atmósfera gaseosa entre dicho recinto de acilación 5 y dicho recinto de reciclaje 12, es probable que pase el cloruro de ácido graso, durante una fase de extracción 106, del estado líquido al estado gaseoso en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de reciclaje 12 y es arrastrado por el caudal de aire 36 hacia dicho recinto de acilación 5. El resultado es una extracción de cloruro de ácido graso en estado líquido de dicho material acilado 40 y un reciclaje de cloruro de ácido graso en estado gaseoso y reactivo en dicho recinto de acilación 5 a la temperatura de injerto (Tg). Al final de la fase de extracción 106 se forma un material acilado 41 y sustancialmente exento de cloruro de ácido graso libre.

En un modo de realización no representado, la atmósfera gaseosa de dicho recinto de reciclaje se somete a un tratamiento de agitación que favorece la evaporación del cloruro de ácido graso líquido. En otro modo de realización no representado, una cuchilla de aire, concretamente una cuchilla de aire caliente denominada cuchilla de extracción, se aplica a dicho material acilado aguas abajo de dicho recinto de reciclaje. Dicha cuchilla de extracción garantiza la eliminación más cuantitativa posible del cloruro de ácido graso residual de dicho material acilado. En algunos modos de realización, dicha cuchilla de extracción y el caudal de la composición gaseosa se forman a partir de un caudal de aire común.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el caudal de la composición gaseosa 36, concretamente, el caudal de aire atmosférico 36, se introduce en la parte aguas abajo de dicho recinto compartimentado 21 y de modo que circule en dicho recinto compartimentado 21 a contracorriente con respecto al sentido de desplazamiento 43 de dicho material hidroxilado/acilado 30, 40. El caudal de aire 36 circula por dicho recinto de reciclaje 12 en contacto con los medios de calentamiento 15, mediante el cual el caudal de la composición gaseosa 36 alcanza dicha temperatura de reciclaje (Tr). El sentido de circulación del caudal de aire 36 se representa en la Figura 5 mediante flechas punteadas. El caudal de aire 36, calentado previamente en caso necesario, se introduce en dicho recinto de reciclaje 12, cuya atmósfera gaseosa se mantiene a dicha temperatura de extracción (Te). El caudal de aire 36 a dicha temperatura de extracción (Te) que pasa a través de dicho recinto de reciclaje 12 está cargado con cloruro de ácido graso en estado gaseoso, cuya presión parcial en la atmósfera gaseosa es necesariamente inferior (debido a la temperatura de extracción (Te)) a la presión de vapor de saturación. En dicho recinto de acilación 5, arrastra el cloruro de ácido graso en estado gaseoso con una presión parcial necesariamente superior a la presión de vapor de saturación a dicha temperatura de injerto (Tg), lo que conduce a la condensación del cloruro de ácido graso en dicho recinto de acilación 5 y al reciclaje del cloruro de ácido graso en dicho recinto de acilación 5. El ácido clorhídrico 35 formado debido a la reacción de acilación es arrastrado por el caudal de aire 36 hacia dicho recinto de precalentamiento 16. En dicho recinto de precalentamiento 16, la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso en estado gaseoso disminuye como consecuencia de dicho gradiente de precalentamiento, y el cloruro de ácido graso pasa del estado gaseoso al estado líquido, de tal manera que el cloruro de ácido graso en estado líquido se recicle en dicho reactor de acilación 1. El caudal de aire 36 desprovisto de cloruro de ácido graso en estado gaseoso y enriquecido con ácido clorhídrico 35 forma un caudal de la composición gaseosa, denominada composición clorhídrica 42, que comprende ácido clorhídrico 35 y cloruro de ácido graso, no aptos para ser liberados en la atmósfera terrestre. En algunos modos de realización ventajosas de un procedimiento de acuerdo con la invención, se procede a una fase de análisis 108 de los componentes de dicha composición clorhídrica 42 y, en particular, a un análisis cuantitativo del cloruro de ácido graso. Los resultados de un análisis 108 de este tipo permiten ajustar al menos uno de los parámetros de control del procedimiento y de dicho reactor de acilación 1. También se procede a una fase de atrapamiento 107 del ácido

clorhídrico presente en dicha composición clorhídrica 42 y de producción de un caudal de la composición gaseosa 36 apto para ser liberado a la atmósfera terrestre o reciclado en dicho reactor de acilación 1 de acuerdo con la invención.

5 En un procedimiento de acuerdo con la invención, se cuantifica el cloruro de ácido graso gaseoso presente en el caudal de aire atmosférico que sale de dicho recinto compartimentado. Una cuantificación de este tipo permite revelar que se ha depositado una cantidad excesiva de cloruro de ácido graso en dicho material hidroxilado y/o un defecto en el reciclaje del cloruro de ácido graso.

10 El procedimiento de acuerdo con la invención permite formar un material acilado hidrófobo. La hidrofobia de dicho material acilado se determina por el valor del ángulo de contacto de una gota de agua pura depositada sobre dicho material acilado, estando el ángulo de contacto el formado entre el plano principal del material acilado y la recta tangente a la superficie de la gota de agua en el punto de contacto de la gota de agua sobre el material acilado. Habitualmente, el valor del ángulo de contacto para un material acilado obtenido por un procedimiento de acuerdo con la invención está comprendido entre 90° y 150°, correspondiendo el valor del ángulo de contacto de 150° a un material
15 acilado especialmente hidrófobo y repelente. La calidad de la acilación y la hidrofobia de dicho material acilado pueden determinarse evaluando cuánto tiempo se mantiene este valor del ángulo de contacto comprendido entre 90° y 150° a temperatura ambiente. La calidad de la acilación y la hidrofobia de dicho material acilado también pueden determinarse mediante la denominada "prueba de estanqueidad de la bolsa de agua", en donde la estanqueidad de una bolsa de agua formada por dicho material acilado se observa midiendo la pérdida de agua (teniendo en cuenta la evaporación). La calidad de la acilación y la hidrofobia del material acilado también pueden determinarse por la repelencia al agua, es decir, la propiedad de dicho material acilado de permitir que una gota de agua formada en la superficie de dicho material acilado ruede fuera de la superficie, adhiriéndose o no a la superficie del material acilado. Una repelencia al agua satisfactoria corresponde a un ángulo de contacto de unos 150°.

25 EJEMPLO 1 - Comparación de la acilación de un material hidroxilado impregnado o no de cloruro de ácido esteárico mediante un caudal de aire saturado con cloruro de ácido esteárico

Se coloca en un horno a 160°C, un recipiente cerrado que contiene varios trozos del mismo material polimérico no tejido impregnados de cloruro de ácido esteárico en una proporción en peso del 2% como difusor de cloruro de ácido
30 esteárico. Después de 30 minutos, el cloruro de ácido esteárico líquido que se equilibra con el cloruro de ácido esteárico gaseoso, se insertan dos trozos de papel absorbente de celulosa, uno cargado con cloruro de ácido esteárico, el otro no cargado con cloruro de ácido esteárico. Los dos trozos de papel absorbente se mantienen en el recipiente cerrado durante 2 minutos. Los dos trozos se sacan del recipiente. Su hidrofobia se analiza mediante la denominada "prueba de estanqueidad de las bolsas de agua". El trozo impregnado inicialmente con cloruro de ácido
35 esteárico aparece perfectamente hidrófobo con una impermeabilidad total que se mantiene a lo largo del tiempo. Al contrario, el trozo no impregnado inicialmente con cloruro de ácido esteárico aparece sólo ligeramente hidrófobo y no estanco durante dicha prueba de estanqueidad. Este ejemplo muestra que poner en contacto una fase gaseosa saturada de cloruro de ácido esteárico con un trozo de papel no cargado de reactivo permite injertar la muestra de papel, pero con una eficacia más baja. A la inversa, una muestra de papel cargado con reactivo y colocado en un recinto saturado de reactivo reaccionó muy satisfactoriamente.

EJEMPLO 2 - Comparación de la acilación de un material hidroxilado impregnado con cloruro de ácido esteárico mediante un caudal de aire no saturado con cloruro de ácido esteárico

45 Un trozo de papel absorbente de celulosa impregnado con cloruro de ácido esteárico al 0,5% en peso, se coloca en la boquilla de una aspiradora, utilizada como generador de caudal de aire, y luego se calienta por medio de un secador de pelo que propulsa aire a una temperatura de unos 150°C. A continuación, el trozo de papel absorbente se coloca en un horno mantenido a una temperatura de 150°C y se prueba su hidrofobia sumergiéndola en agua. La zona correspondiente a la aplicación la boquilla de la aspiradora aparece sólo ligeramente hidrófoba y húmeda, la zona
50 periférica del trozo parece perfectamente hidrófobo. Este ejemplo muestra que un caudal de la composición gaseosa exento de cloruro de ácido esteárico aplicado a un material celulósico de tipo papel conlleva a la eliminación del cloruro de ácido esteárico y no permite la acilación.

55 EJEMPLO 3 - Comparación del efecto del calentamiento por contacto con una superficie caliente y el efecto del calentamiento sin contacto con una superficie caliente sobre la acilación de un material hidroxilado impregnado con cloruro de ácido esteárico

Se coloca un trozo de papel absorbente celulósico impregnado con cloruro de ácido esteárico sobre una superficie plana rígida y se aplica un hierro calentado a 200°C en la cara superior de dicho trozo. Se observa inmediatamente el
60 oscurecimiento del papel absorbente celulósico. Por comparación, se coloca un trozo idéntico de papel absorbente celulósico impregnado con cloruro de ácido esteárico en un horno mantenido a una temperatura de 200°C. No se observó ningún oscurecimiento durante un tiempo de calentamiento equivalente. Este ejemplo muestra que un trozo de material celulósico sometido a una temperatura elevada en presencia de ácido clorhídrico se degrada, mientras que un trozo equivalente colocado a la misma temperatura en una fase gaseosa caliente no presenta esta degradación y permanece intacta.

EJEMPLO 4 - A continuación se describe un ejemplo de un procedimiento de acuerdo con la invención. Una tira de papel como material hidroxilado, con un gramaje de 100 g/m² y una anchura de 2 m se arrastra en desplazamiento a una velocidad de 10 m/s a través de un recinto de acilación, cuya atmósfera se mantiene a una temperatura de 180°C. La velocidad de desplazamiento de la tira en dicho recinto de acilación es de 10 m/s. Aguas arriba de dicho recinto de acilación, se aplica de forma continua en una de las caras del papel en desplazamiento, una cantidad de cloruro de ácido esteárico en estado líquido a razón de 0,2 g de cloruro de ácido esteárico por metro cuadrado (m²) de papel en desplazamiento. Se depositan, de esta manera, 4 g de cloruro de ácido esteárico por segundo. En dicho recinto de acilación se establece un caudal de 10 L/s de aire atmosférico como composición gaseosa que fluye a contracorriente del papel. El caudal de aire en dicho recinto de acilación arrastra 1,17 g de cloruro de ácido esteárico gaseoso por segundo, a razón de 0,117 g/l de cloruro de ácido esteárico gaseoso en el caudal gaseoso considerando que la concentración de cloruro de ácido esteárico gaseoso a la presión de vapor de saturación es de 117 g/m³ a la temperatura de 180°C. El cloruro de ácido esteárico no gaseoso que queda en el papel reacciona con dichos hidroxilos reactogénicos del papel pasando por el estado de transición líquido/vapor. Durante esta reacción, se liberan 0,28 g/s de ácido clorhídrico gaseoso en el caudal de la composición gaseosa a razón de 0,028 g/l.

La dosis continua del ácido clorhídrico liberado en el caudal de aire debido a la reacción de acilación es un indicador fiable del funcionamiento de la reacción de acilación. Una concentración baja representa una reacción de injerto poco eficaz. Una concentración fuerte puede indicar una degradación anormal del cloruro de ácido esteárico, por ejemplo, una humedad muy importante en el papel.

La dosis de la concentración de cloruro de ácido esteárico en distintas zonas del reactor de acilación también permite realizar la "monitorización" química del procedimiento de acilación. Una concentración de cloruro de ácido esteárico en la atmósfera gaseosa de la recinto de acilación que es inferior a la concentración correspondiente a la tensión de vapor de saturación, puede indicar que no se ha depositado suficiente cloruro de ácido esteárico en la superficie del papel o que el caudal de aire es demasiado alto. Una concentración demasiado alta de cloruro de ácido esteárico en el caudal de aire en la salida de dicho recinto de acilación puede indicar un depósito de cloruro de ácido esteárico en exceso. La determinación continua de las concentraciones de ácido clorhídrico y cloruro de ácido esteárico en todo el reactor de acilación y durante las distintas fases del procedimiento es esencial para dominar y optimizar las condiciones de esta reacción.

Para optimizar la reacción de acilación, se ajusta concretamente la velocidad de desplazamiento de la tira de papel, la temperatura de injerto (T_g) y el caudal de aire, de modo que la concentración de ácido clorhídrico liberado en el caudal de aire que se escapa de dicho recinto de acilación tienda a corresponderse lo más estrechamente posible a la cantidad de cloruro de ácido esteárico depositado en la superficie del papel, lo que indica la eficacia óptima de la reacción. Esta correspondencia permite determinar si la reacción se desarrolla de forma óptima y optimizar el procedimiento en caso necesario. Concentración de ácido clorhídrico gaseoso liberado en el caudal de aire inferior a la concentración máxima teórica, teniendo en cuenta la cantidad de cloruro de ácido esteárico depositada, es un indicador de que las condiciones de reacción no son óptimas. Estas condiciones de reacción no óptimas pueden estar relacionadas con una concentración de cloruro de ácido esteárico en el recinto de acilación inferior a la concentración correspondiente a la presión de vapor de saturación. Esta concentración de cloruro de ácido esteárico se mide en dicho recinto de acilación por medios convencionales de análisis, por ejemplo, por medio de un detector de ionización de llama. A continuación, debe ajustarse la temperatura de la atmósfera gaseosa en dicho recinto de acilación y/o el caudal de aire y/o la velocidad de desplazamiento de la tira de papel en dicho recinto de acilación. Nada impide aumentar el tiempo de permanencia de la tira de papel en dicho recinto de acilación aumentando la longitud del trayecto recorrido por la tira de papel en dicho recinto de acilación por medio de alimentadores. El análisis simultáneo de la concentración de ácido clorhídrico y de la concentración de cloruro de ácido esteárico arrastrado en el caudal de aire permite ajustar de forma óptima los parámetros de pilotaje del reactor de acilación y controlar el procedimiento de acilación.

En particular, es esencial controlar dicha temperatura de injerto (T_g) en dicho recinto de acilación, dicha temperatura de extracción (T_e) en dicho recinto de reciclaje y/o dicho gradiente de precalentamiento de acuerdo con el cloruro de ácido graso utilizado. A este respecto, la tensión de vapor de saturación del cloruro de ácido esteárico es de sólo 59 g/m³ a 160°C, pero de 117 g/m³ a 180 °C. La tensión de vapor de saturación del cloruro de ácido palmítico es de 107 g/m³ a 160°C y de 205 g/m³ a 160°C a 180°C. Un pilotaje fino de las condiciones térmicas y de la reología de los gases en dicho recinto de acilación es esencial para tener en cuenta estas variaciones.

Paralelamente, la detección de cloruro de ácido esteárico arrastrado en una concentración elevada en el caudal de aire aguas arriba de dicho recinto de acilación constituye un indicador de las condiciones de reacción no óptimas o de una deposición excesiva de cloruro de ácido esteárico. En cambio, la detección de una baja concentración de cloruro de ácido esteárico arrastrado en el caudal de aire aguas arriba de dicho recinto de acilación, combinado con una concentración de ácido clorhídrico que tiende a corresponder lo más estrechamente posible a la cantidad de cloruro de ácido esteárico depositado en la tira de papel, es un indicador de la optimización de las condiciones de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de acilación de un material, denominado material hidroxilado (30), sólido, portador de grupos hidroxilo (-OH), denominados hidroxilos reactogénicos, accesibles y capaces de reaccionar con al menos un cloruro de ácido graso (29) en estado gaseoso, en donde:
 - dicho material hidroxilado (30) es arrastrado en desplazamiento a través de un recinto, denominado recinto de acilación (5), que delimita un espacio interno en una atmósfera gaseosa;
 - un cloruro de ácido graso (28) en estado líquido se aplica a la superficie de dicho material hidroxilado (30) arrastrado en desplazamiento;
 - la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación (5) se calienta de modo que la temperatura de la atmósfera gaseosa en contacto con dicho material hidroxilado (30) arrastrado en desplazamiento en dicho recinto de acilación (5) esté a una temperatura denominada temperatura de injerto (T_g), inferior a la temperatura de vaporización del cloruro de ácido graso y suficiente para permitir la acilación de dicho material hidroxilado (30) que pasa por dicho recinto de acilación (5);
 - se mantiene un caudal de una composición gaseosa que fluye de aguas abajo a aguas arriba en dicho recinto de acilación (5) a contracorriente de dicho material hidroxilado (30) arrastrado en desplazamiento; mediante el cual:
 - o un material, denominado material acilado (40), arrastrado en desplazamiento se forma debido a una reacción de acilación por injerto covalente que se produce en dicho recinto de acilación (5) entre al menos una parte de dichos hidroxilos reactogénicos y del cloruro de ácido graso (29) en estado gaseoso, y
 - o el ácido clorhídrico (35) producido debido a la reacción de acilación es arrastrado de aguas abajo a aguas arriba por el caudal de la composición gaseosa;
 - caracterizado por que el caudal de la composición gaseosa (36) se ajusta de modo que el cloruro de ácido graso se mantenga en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación (5) a una concentración tal que el cloruro de ácido graso (29) en estado gaseoso esté presente en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación (5) con una presión parcial sustancialmente igual a la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (T_g).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el cloruro de ácido graso y el ácido clorhídrico (35) se cuantifican en al menos uno de los fluidos elegidos entre el caudal de la composición gaseosa (36) que sale de dicho recinto de acilación (5) y la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación (5), y en que al menos uno de los parámetros seleccionados del grupo formado por:
 - la cantidad de dicho cloruro de ácido graso (28) aplicada por unidad de superficie de dicho material hidroxilado (30) arrastrado en desplazamiento;
 - la velocidad de desplazamiento del material hidroxilado (30) a través de dicho recinto de acilación (5);
 - el tiempo de permanencia del material hidroxilado (30) en dicho recinto de acilación (5);
 - el caudal de la composición gaseosa (36);
 - la temperatura de la composición gaseosa (36), y
 - dicha temperatura de injerto (T_g) en dicho recinto de acilación (5) se ajusta en función de esta cuantificación para:
 - maximizar la concentración de ácido clorhídrico gaseoso (35), y para
 - minimizar la concentración de cloruro de ácido graso en el caudal de la composición gaseosa (36) aguas arriba de dicho recinto de acilación (5).
3. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que dicho material acilado (40) arrastrado en desplazamiento se somete a un reciclaje del exceso de cloruro de ácido graso, en donde:
 - dicho material acilado (40) arrastrado en desplazamiento pasa por un recinto, denominado recinto de reciclaje (12), que se extiende aguas abajo de dicho recinto de acilación (5) y que delimita un espacio interno bajo una atmósfera gaseosa;
 - elevándose la atmósfera gaseosa de dicho recinto de reciclaje (12) a una temperatura, denominada temperatura de extracción (T_e), superior a dicha temperatura de injerto (T_g) e inferior a la temperatura de vaporización de cada cloruro de ácido graso;
 - el caudal de la composición gaseosa (36) fluye hacia dicho recinto de reciclaje (12) a contracorriente del desplazamiento de dicho material acilado (40) y, a continuación, en dicho recinto de acilación (5), de tal manera que el exceso de cloruro de ácido graso (28) arrastrado por dicho material acilado (40) en dicho recinto de reciclaje (12) y vaporizado debido a dicha temperatura de extracción (T_e) se recicle en estado gaseoso en dicho recinto de acilación (5).
4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el material hidroxilado (30) arrastrado en desplazamiento se somete a precalentamiento en un recinto, denominado recinto de precalentamiento (16), dispuesto aguas arriba de dicho recinto de acilación (5) y que delimita un espacio interno bajo una atmósfera gaseosa, adaptada para ser atravesado por dicho material hidroxilado (30) en desplazamiento; presentando la atmósfera gaseosa de dicho recinto de precalentamiento (16) un gradiente creciente de temperatura, conocido como gradiente de precalentamiento, que se extiende entre una entrada aguas arriba (17) de dicho material hidroxilado hacia dicho recinto de precalentamiento (16) y una salida aguas abajo (18) de dicho material hidroxilado hacia dicho recinto de acilación (5).

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado por que dicho material hidroxilado/acilado (30, 40) es arrastrado en desplazamiento a través de un recinto compartimentado (21), entre una entrada aguas arriba (22) y una salida aguas abajo (23) de dicho recinto compartimentado (21), en donde:

- un primer compartimento de dicho recinto compartimentado (21) está formado por dicho recinto de precalentamiento (16) que se extiende en la parte aguas arriba del recinto compartimentado (21);
- un segundo compartimento de dicho recinto compartimentado (21) está formado por dicho recinto de reciclaje (12) que se extiende en la parte aguas abajo de dicho recinto compartimentado (21), y
- un tercer compartimento de dicho recinto compartimentado (21) está formado por dicho recinto de acilación (5), interpuesto entre dicho recinto de precalentamiento (16) y dicho recinto de reciclaje (12), de manera que dicho material hidroxilado/acilado (30, 40) pase de aguas arriba a aguas abajo por dicho recinto de precalentamiento (16), dicho recinto de acilación (5) y dicho recinto de reciclaje (12).

6. Dispositivo, denominado reactor de acilación (1), de acilación de un material, denominado material hidroxilado (30), sólido, portador de hidroxilos (-OH), denominados hidroxilos reactogénicos, accesibles y capaces de reaccionar con un cloruro de ácido graso (29) en estado gaseoso, comprendiendo dicho reactor de acilación (1):

- medios de arrastre en desplazamiento (2) de dicho material hidroxilado (30) entre una bobinadora (3) de dicho material hidroxilado (30) que se extiende en la parte aguas arriba de dicho reactor de acilación (1) y un miembro de recogida (4) de un material acilado que se extiende en la parte aguas abajo de dicho reactor de acilación (1);
- un recinto, denominado recinto de acilación (5)
 - o adaptado para que pase dicho material hidroxilado (30) arrastrado en desplazamiento entre una entrada aguas arriba (6) y una salida aguas abajo (7) de dicho recinto de acilación (5);
 - o que delimita un espacio (8) bajo una atmósfera gaseosa, y
 - o provisto de medios de calentamiento (9) de esta atmósfera gaseosa a una temperatura, denominada temperatura de injerto (Tg), inferior a la temperatura de vaporización del cloruro de ácido graso y capaz de permitir la acilación de dicho material hidroxilado (30) que pasa por dicho recinto de acilación (5);
- un dispositivo de aplicación (10) de un cloruro de ácido graso en estado líquido en la superficie de dicho material hidroxilado (30) arrastrado en desplazamiento, extendiéndose el dispositivo de aplicación (10) aguas arriba de dicho recinto de acilación (5), y
- medios de establecimiento (11) de un caudal de la composición gaseosa (36) adaptados para que el caudal de la composición gaseosa pase por dicho recinto de acilación (5) de aguas abajo a aguas arriba de dicho recinto de acilación (5) y a contracorriente con respecto al desplazamiento de dicho material hidroxilado (30); caracterizado por que comprende medios de ajuste del caudal de la composición gaseosa, adaptados para mantener una concentración de cloruro de ácido graso en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación tal que el cloruro de ácido graso (29) en estado gaseoso esté presente en la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación (5) con una presión parcial sustancialmente igual a la presión de vapor de saturación del cloruro de ácido graso a dicha temperatura de injerto (Tg).

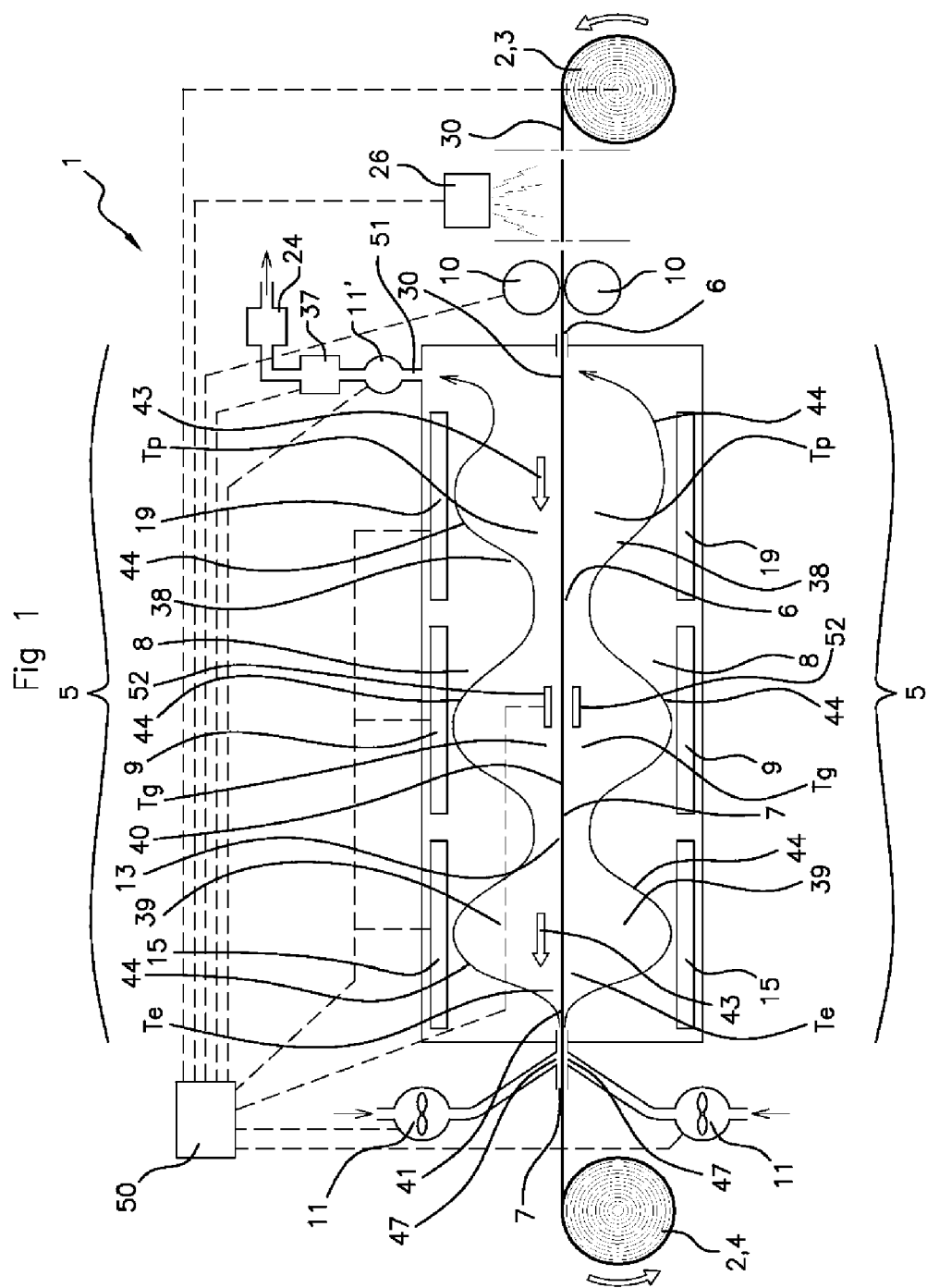
7. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado por que comprende un dispositivo de análisis (37) adaptado para analizar y cuantificar las especies químicas presentes en el caudal de la composición gaseosa, siendo el dispositivo de análisis (37) capaz de producir datos de cuantificación representativos de la concentración del cloruro de ácido graso y de la concentración del ácido clorhídrico (35) en el caudal de la composición gaseosa.

8. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado por que comprende medios informáticos (50) configurados para recibir los datos de cuantificación y para controlar, a partir de estos datos de cuantificación, al menos uno de los miembros de dicho reactor de acilación (1), elegidos del grupo formado por:

- medios de arrastre en desplazamiento (2) de dicho material hidroxilado (30);
- el dispositivo de aplicación (10) de cloruro de ácido graso a la superficie de dicho material hidroxilado (30);
- medios de calentamiento (9) de la atmósfera gaseosa de dicho recinto de acilación (5) a dicha temperatura de injerto (Tg);
- medios de calentamiento de la atmósfera gaseosa en dicho recinto de reciclaje (12) a dicha temperatura de reciclaje (Tr);
- medios de calentamiento de la atmósfera gaseosa de dicho recinto de precalentamiento (16) de acuerdo con dicho gradiente de precalentamiento;
- medios de establecimiento (11) del caudal de la composición gaseosa (36);
- medios de control de la temperatura de la composición gaseosa (36).

9. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado por que comprende un recinto, denominado recinto de reciclaje (12), dispuesto aguas abajo de dicho recinto de acilación (5), que delimita un espacio (39) bajo una atmósfera gaseosa y adaptado para que dicho material acilado (40) pase en desplazamiento entre una entrada aguas arriba (13) y una salida aguas abajo (14) de dicho recinto de reciclaje (12), estando dicho recinto de acilación (5) y dicho recinto de reciclaje (12) en comunicación de composición gaseosa, de modo que el caudal de la composición gaseosa que pasa a través de dicho recinto de acilación (5) de aguas abajo e aguas arriba de dicho reactor de acilación (1) pase primero por dicho recinto de reciclaje (12) y luego por dicho recinto de acilación (5) y a contracorriente con respecto al desplazamiento de dicho material acilado (40); comprendiendo dicho recinto de reciclaje (12) medios de calentamiento (15) de la atmósfera gaseosa de dicho recinto de reciclaje (12) a una temperatura, denominada temperatura de extracción (Te), superior a dicha temperatura de injerto (Tg) e inferior a la temperatura de vaporización del cloruro de ácido graso.

- 5 10. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado por que comprende un recinto, denominado recinto de precalentamiento (16), dispuesto aguas arriba de dicho recinto de acilación (5), adaptado para que pase dicho material hidroxilado en desplazamiento entre una entrada aguas arriba (17) y una salida aguas abajo (18) de dicho recinto de precalentamiento (16) y que delimita un espacio interno (38) bajo una atmósfera gaseosa; estando equipado dicho recinto de precalentamiento (16) con medios de calentamiento (19) de la atmósfera gaseosa de dicho recinto de precalentamiento (16) de acuerdo con un gradiente creciente de temperatura, denominado gradiente de precalentamiento, que se extiende entre una entrada aguas arriba (17) de dicho material hidroxilado en dicho recinto de precalentamiento (16) y una salida aguas abajo (18) de dicho material hidroxilado fuera de dicho recinto de precalentamiento (16).
- 15 11. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado por que está formado por un recinto compartimentado (21) por el que pasa longitudinalmente dicho material hidroxilado/acilado (30, 40) arrastrado en desplazamiento entre una entrada (22) y una salida (23) de dicho recinto compartimentado (21), estando un primer compartimento de dicho recinto compartimentado (21) formado por dicho recinto de precalentamiento (16) que se extiende en la parte aguas arriba del recinto compartimentado (21), estando un segundo compartimento de dicho recinto compartimentado (21) formado por dicho recinto de reciclaje (12) que se extiende en la parte aguas abajo de dicho recinto compartimentado (21) y estando un tercer compartimento de dicho recinto compartimentado (21) formado por dicho recinto de acilación (5) que se extiende en la parte intermedia del recinto compartimentado (21), interpuesta entre dicho recinto de precalentamiento (16) y dicho recinto de reciclaje (12).
- 20 12. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 11, caracterizado por que está provisto de un miembro de retención (24) del ácido clorhídrico arrastrado por el caudal de la composición gaseosa (36) y de liberación de un caudal de la composición gaseosa sustancialmente exenta de ácido clorhídrico.
- 25 13. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 12, caracterizado por que al menos uno de dicho recinto de precalentamiento (16), de dicho recinto de acilación (5) y dicho recinto de reciclaje (12) está equipado con una pluralidad de rodillos de guía (25) del material hidroxilado/acilado (30, 40) arrastrado en desplazamiento en el reactor de acilación (1), colocados de forma que guíen el material hidroxilado/acilado (30, 40) arrastrado en desplazamiento de acuerdo con una trayectoria no lineal.
- 30 14. Dispositivo de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 13, caracterizado por que el dispositivo de aplicación (10) de cloruro de ácido graso en estado líquido en la superficie de dicho material hidroxilado (30) comprende un dispositivo de distribución (27) del cloruro de ácido graso sobre la superficie de dicho material hidroxilado (30), siendo el dispositivo de distribución (27) un dispositivo de distribución giratorio que presenta una superficie de aplicación formada por un terciopelo provista de elementos de terciopelo filamentosos, no reactivos frente al cloruro de ácido graso y capaces de:
- 35
 - cargarse con cloruro de ácido graso por contacto con cloruro de ácido graso, y
 - liberar cloruro de ácido graso al entrar en contacto con dicho material hidroxilado, por contacto de los elementos filiformes del terciopelo con dicho material hidroxilado.
- 40



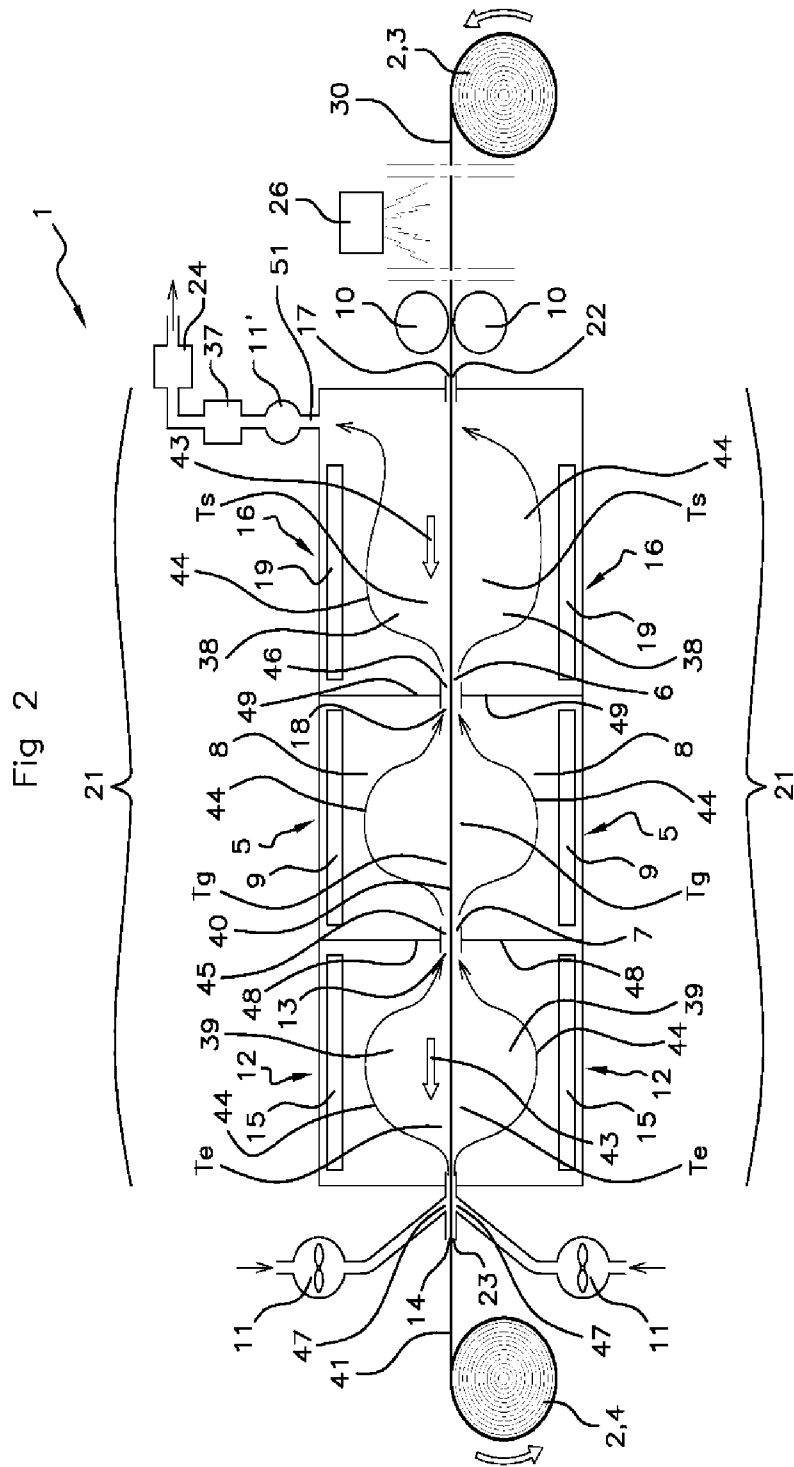


Fig 3

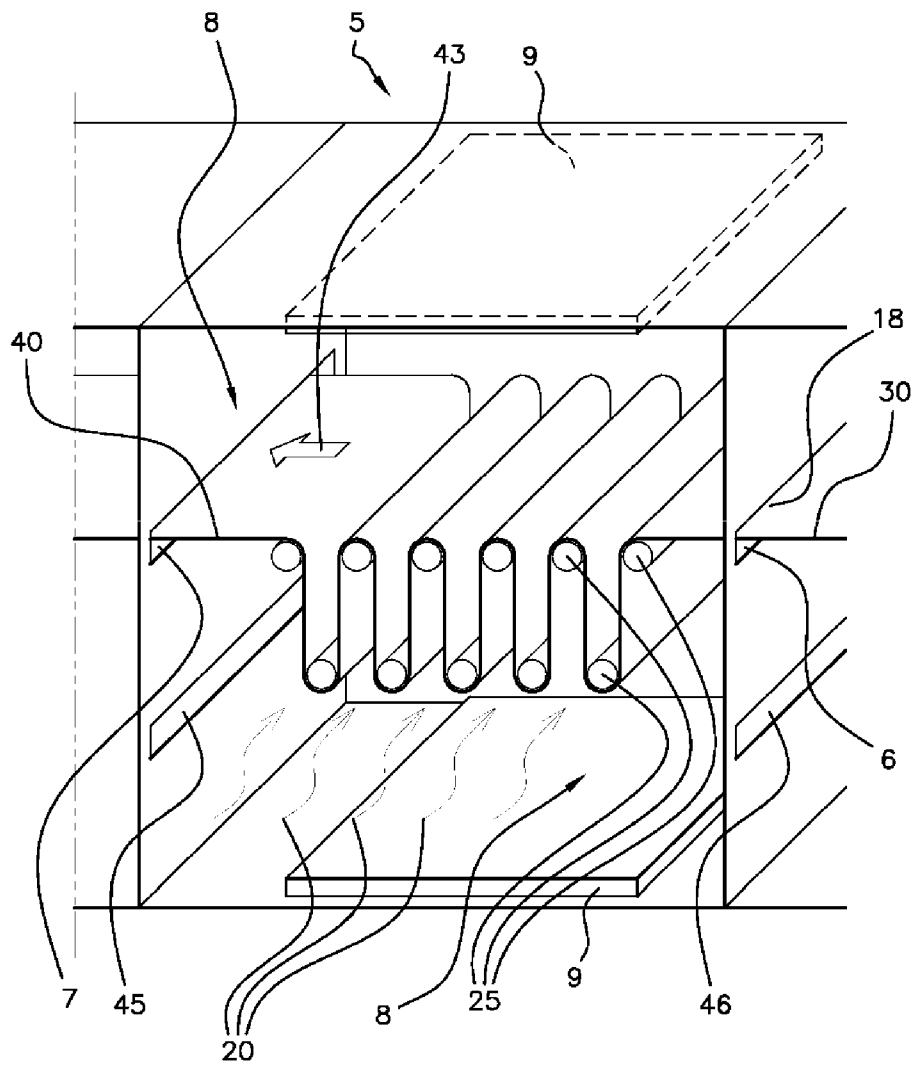


Fig 4

