



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 354 038**

(51) Int. Cl.:

D21H 17/29 (2006.01)

D21H 21/10 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

D21H 21/18 (2006.01)

C08B 30/00 (2006.01)

C08L 3/00 (2006.01)

C08J 3/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **01965754 .3**

(96) Fecha de presentación : **24.07.2001**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1303667**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **23.04.2003**

(54)

Título: **Uso de dispersiones de almidón catiónico reticulado en la fabricación de papel.**

(30)

Prioridad: **24.07.2000 EP 00115870**

(45)

Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.03.2011

(45)

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.03.2011

(73)

Titular/es: **ECOSYNTHETIX Inc.**
3900 Collins Road, Suite 1018
Lansing, Michigan 48910, US

(72)

Inventor/es: **Helbling, Andre, Marcel;**
Hills, Michael, Robert y
Stollmaier, Friederike, Theresia

(74)

Agente: **Martín Santos, Victoria Sofía**

ES 2 354 038 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

USO DE DISPERSIONES DE ALMIDÓN CATIÓNICO RETICULADO EN LA FABRICACIÓN DE PAPEL

5 La presente invención se refiere al uso de dispersiones de almidón catiónico reticulado para la fabricación de papel, a un proceso novedoso para su preparación y a las dispersiones que se pueden obtener mediante ese proceso.

10 Las exigencias de la calidad de muchos tipos de papel son muy altas debido a la mayor eficacia de las máquinas de procesamiento modernas. Estos requisitos ya no pueden satisfacerse mediante papel compuesto por pasta y relleno solo. Por tanto está disponible un gran número de aditivos para modificar y mejorar las propiedades del papel. Los así denominados aditivos para la parte húmeda se añaden a la pasta líquida mientras que otros aditivos como agentes encolantes de superficie se aplican a la superficie de la hoja de papel.

15 Entre otros, se utilizan almidones modificados, especialmente almidones catiónico, como aditivos para la parte húmeda así como para el encolado de superficie. La manipulación de esos almidones comercialmente disponibles es impráctica ya que tienen que ser disueltos bajo calor para añadirles la sustancia para la fabricación de papel o aplicarlos a la superficie de la hoja de papel.

20 US3876629 se refiere a un almidón de cereal en gránulos grandes reticulado y clasificado por tamaños, especialmente almidón de trigo clasificado por tamaños con unos tamaños de gránulo con un promedio de 12 a 40 micrones de tamaño, con aproximadamente el 22% de los gránulos al menos de 22 micrones de tamaño. La reticulación se obtiene utilizando oxiclورو de fósforo en una suspensión acuosa del almidón en gránulos grandes en condiciones altamente alcalinas a un pH en el intervalo de al menos 11,5, sin la adición de sales que inhiban la gelatinización o amortiguadoras. La temperatura de reacción puede ser de aproximadamente 70°F (21,1°C) a aproximadamente 105°F (40,6°C), preferentemente por debajo de los 90°F (32,2°C), y la concentración de la suspensión acuosa de almidón está preferentemente en el intervalo de 20° - 23° Baume, aunque podrá variar en un intervalo relativamente más amplio. La temperatura de gelatinización (método de calentamiento) del almidón en gránulos grandes antes a la reacción de reticulación es de aproximadamente 138°F (58,9°C), y después de la reacción se aumenta la temperatura de gelatinización a unos 162°F (72,2°C).

30 GB1412422 describe un proceso para la fabricación de láminas metálicas o alfombras de fibras electroconductoras que comprenden recubrir una lámina metálica o alfombra de fibras en al menos un lado con un recubrimiento que comprende un éster o éter de poliol polimérico hidrofílico, soluble en agua y catiónico, que contiene grupos amino terciarios, grupos amonio cuaternarios, grupos sulfonio terciarios o fosfonio cuaternarios en una cantidad correspondiente a un grado promedio de sustitución de al menos 0,25 y, si se desea, una resina electroconductora, de manera que la resistividad eléctrica superficial específica de la capa de recubrimiento aplicada a una humedad relativa del 10% sea inferior a 10^{12} ohmios/cuadrado y a una humedad relativa del 65% sea superior a 10^6 ohmios/cuadrado.

40 US5512617 describe unos materiales basados en un almidón que ha sido digerido termomecánicamente a temperaturas y presiones elevadas y tras la adición de agua y/o plastificantes de menor peso molecular y que contiene resinas alcídicas altamente reitriculables oxidativamente habiendo sido incorporadas en una mezcla íntima. Preferentemente, estas resinas alcídicas han sido compuestas al menos predominantemente por sustancias clave basadas en materias primas que pueden volver a cultivarse. Las mezclas de almidón así modificadas son adecuadas para la fabricación de artículos conformados que en presencia del aire se curarán reactivamente y acto seguido se les proporciona un aumento de la resistencia, y especialmente un aumento de la resistencia al agua.

50 EP0544234 describe un método de extrusión de almidón a un nivel de humedad total baja de aproximadamente el 25% o menos, en peso, en el que la alimentación comprende almidón que tiene una distribución de tamaño de partícula de manera que el 30% o más en peso del almidón tenga un tamaño de partícula de al menos 180 micras. En una forma de realización, el almidón de alimentación a la extrusora se seca utilizando un secador de banda continuo hasta un contenido bajo de humedad de aproximadamente el 25% o menos, en peso, y tiene una distribución de tamaño de

partícula tal que el 30% o más en peso del almidón, preferentemente un 50% o más, tiene un tamaño de partícula de al menos 180 micras.

5 JP8143601 pretende obtener almidón modificado, específicamente modificado en la transformación de la superficie específica de las partículas de almidón, mediante una acción de una energía mecánica que no ha sido probada en una técnica de modificación del almidón habitual. Describe un método para producir almidón modificado para hacer planas las partículas de almidón mediante una o más energías mecánicas seleccionadas de entre una fuerza de compresión, una fuerza de impacto, una fuerza abrasiva y una fuerza de cizalladura, sin romper las partículas o deformarlas en partículas finas pulverizando partículas de almidón deformadas planas mediante una o más energías mecánicas para obtener el almidón modificado. La superficie específica del almidón modificado es mayor que 2,5 veces la del almidón no modificado.

15 JP51075104 describe un recubrimiento que consiste en una mezcla de un almidón reticulado, un pigmento y un adhesivo se aplica sobre papel. El papel en estado húmedo se presiona sobre una superficie cromada calentada a una temperatura de 80 a 100°C para el secado. El almidón reticulado se prepara haciendo reaccionar un agente de reticulación con almidón hecho de maíz, trigo, patata, etc. El agente de reticulación debería poder reaccionar con el grupo hidroxilo de la molécula de almidón y reducir la afinidad por el agua o la interacción entre las partículas del almidón disperso. Se selecciona de entre formaldehído, glioxal, acroleína, urea, resina de formaldehído, epíclorohidrina, resina epoxi, dímero de alquil ceteno, etc. y se añade hasta tal punto que el grado de sustitución o de reacción del grupo hidroxilo pueda ser < 1,0. El papel recubierto es muy ligero de peso y excelente en resistencia al agua.

20 Fue descubierto por los presentes inventores que una dispersión de almidón compuesta por partículas discretas de almidón catiónico reticulado en un líquido acuoso puede, de acuerdo con la reivindicación 1, utilizarse en la fabricación de papel.

25 Los almidones catiónico reticulados pueden utilizarse como aditivo para la parte húmeda, es decir añadidos a la sustancia para la fabricación de papel (pasta líquida), o aplicarse a la superficie del papel como agente de encolado de superficie. El término "aditivo" incluye aditivos con efectos cualitativos y adyuvantes de procesamiento.

30 Como aditivo para la parte húmeda el almidón catiónico reticulado mejora la resistencia en seco del papel (aditivo de resistencia en seco) y aumenta la retención de fibras cortas (adyuvante de la retención). Si se utiliza como agente encolante la dispersión del almidón catiónico reticulado puede ser añadido a la pasta líquida (encolado de la pasta) y/o aplicado a la superficie de la hoja formada (encolado de superficie). El encolado reduce la alta capacidad de absorción del papel, lo hace parcialmente hidrófobo y evita la dispersión de la tinta o del color, pero no la receptividad para estos fluidos. El encolado se logra distribuyendo la cola tan finamente como sea posible en la pasta líquida o en la superficie y posteriormente haciéndola precipitar sobre las fibras. Si se utiliza como agente encolante, el almidón catiónico reticulado se aplica de esta manera junto con un precipitante que es preferentemente un agente encolante sintético, principalmente un dímero alquilceteno. Sin embargo, también pueden utilizarse otros precipitantes como alumbre dependiendo del tipo de relleno añadido y el tipo de papel preparado.

45 La presente invención se refiere también a una composición que comprende pasta, un relleno y una dispersión acuosa de partículas discretas de almidón catiónico reticulado en el que las partículas de almidón en la dispersión de almidón oscilan entre 200nm a 100 µm. No existen restricciones con respecto a la pasta, pueden utilizarse todas las materias primas convencionales para la pasta, como por ejemplo las descritas en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª edición. Tampoco existen restricciones con respecto al relleno. El relleno suele ser un pigmento mineral como por ejemplo caolín, carbonato de calcio, talco, dióxido de titanio y yeso. Sin embargo se utilizan otros rellenos minerales así como aditivos orgánicos sintéticos para los papeles de especialidad.

50 La resistencia a la tracción y la resistencia al estallido del papel preparado con las dispersiones de almidón catiónico reticulado mejoran en comparación con el papel preparado con soluciones de almidones catiónicos convencionales. La rigidez, la resistencia al rasgado y el cuerpo del papel están en aproximadamente el mismo intervalo. Eso significa que la resistencia en seco del papel que comprenden los almidones catiónicos reticulados es por lo menos tan buena, si no mejor,

como la del papel que comprende los almidones catiónicos convencionales. Sin embargo, la manipulación de las dispersiones de almidón es mucho más fácil; las dispersiones concentradas pueden diluirse fácilmente hasta el contenido de sólidos deseado. Se omite la disolución complicada del almidón bajo calentamiento.

5 Los almidones catiónicos reticulados también funcionan como adyuvantes de la retención. El término retención se refiere a retener las sustancias para la fabricación de papel en la tela durante la extracción del agua. Los adyuvantes de la retención aumentan la adsorción de las partículas minúsculas en la fibra de manera que queden retenidas con las fibras. La retención del relleno se mejora con las dispersiones de almidón catiónico reticulado en comparación con las soluciones convencionales de almidón. La retención del relleno lograda es aproximadamente la misma que se obtiene con un adyuvante de la retención sintético tal como la poliacrilamida.

10 Si las dispersiones de almidón catiónico reticulado se utilizan como un agente encolante junto con una cola reactiva (precipitante) como el dímero de alquil ceteno la absorción de agua de las hojas de papel medida mediante la prueba de Cobb está aproximadamente en el mismo intervalo que para las soluciones de almidón convencionales.

El beneficio de las dispersiones de almidón catiónico reticulado es la amplia gama de aplicaciones en combinación con la facilidad de uso.

20 Los almidones catiónicos incluyen éteres de aminoalquilo terciarios, éteres de amonio cuaternarios, almidones aminoetilados, derivados de cianamida, antranilatos de almidón y almidón de dialdehído catiónico, aunque los tres últimos son menos importantes. Estos derivados catiónicos se producen mediante reacciones estándares bien conocidas en el estado de la técnica.

25 El almidón catiónico puede formarse en una dispersión mediante el procesamiento del almidón utilizando fuerzas de cizalladura y al mismo tiempo reticulación. Una mezcla de almidón catiónico y un líquido acuoso, preferentemente seleccionados de entre agua y una combinación de agua y alcohol se procesa mediante fuerzas de cizalladura, preferentemente en una extrusora, en presencia de un agente reticulante. Un líquido hidroxílico, preferentemente seleccionado de entre agua, alcohol y una mezcla de agua y alcohol, se añade a continuación a la mezcla y la mezcla se dispersa para obtener una dispersión de partículas de almidón. Este proceso novedoso es uno aspecto de la presente invención.

30 Las fuentes preferentes de almidón son maíz, trigo, arroz, patatas, tapioca, y cebada. El almidón puede ser almidón céreo. Las mezclas de almidones catiónicos con otros biopolímeros que contienen al menos un 50% en peso de almidón catiónico también pueden utilizarse como material de partida. Biopolímeros adecuados son ejemplificados por otros almidones y derivados de almidón, otros polisacáridos como celulosa y gomas, así como las proteínas (p. ej. gelatina, proteínas de suero).

35 El material de partida se mezcla con un líquido acuoso seleccionado de entre agua o una combinación de agua y un alcohol como el etanol. Una mezcla de almidón y líquido acuoso también abarca almidón pregelatinizado como el material de partida que podría alimentarse a la extrusora sin líquido adicional. La mezcla tiene un contenido de al menos el 50% en peso, especialmente al menos el 60% en peso en el momento de comenzar el procesamiento.

40 El procesamiento que utiliza fuerzas de cizalladura se lleva a cabo preferentemente a temperaturas elevadas por encima de la temperatura ambiente y por debajo del punto de degradación del almidón y el biopolímero adicional, si se utiliza. La temperatura oscila entre preferentemente 30°C, más preferentemente 40°C, y lo más preferentemente 60°C, hasta preferentemente 200°C, más preferentemente 140°C. La cizalladura puede llevarse a cabo aplicando al menos 100 J de energía mecánica específica (SME) por g de almidón. Según el dispositivo de procesamiento utilizado la energía necesaria puede ser superior; también cuando se utiliza material no pregelatinizado, la SME necesaria puede ser mayor, preferentemente al menos 250 J/g, más preferentemente al menos 500 J/g. Puede aplicarse una presión alta (p. ej. entre 5 y 150 bar) para facilitar el procesamiento a concentraciones altas.

Un plastificante puede estar presente además del agua o de la mezcla agua/alcohol, como un poliol (p. ej. etilenglicol, oropilenglicol, poliglicoles, glicerol, sacarosa, maltosa, maltodextrinas, y alcoholes de azúcar como sorbitol), urea, lactato de sodio, aminoácidos, o ésteres de ácidos cítricos a un nivel de entre el 5 al 40% en peso en base al peso en seco del almidón o la mezcla de almidón y otro biopolímero, si se utiliza. Sin embargo, el agua ya puede actuar como un plastificante. La cantidad total de plastificantes (es decir, el agua y el plastificante adicional) preferentemente oscila entre 5 y 50% en peso en base al peso en seco del almidón o la mezcla de almidón y otro biopolímero, si se utiliza. Un lubricante, como la lecitina, otros fosfolípidos o monoglicéridos, también pueden estar presentes, preferentemente a un nivel de 0,5 a 2,5% en peso en base al peso en seco del almidón o la mezcla de almidón y otro biopolímero, si se utiliza. Un modificador ácido, preferentemente un ácido orgánico sólido o semisólido, como el ácido maleico, anhídrido maleico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido láctico, ácido glucónico, o una enzima que degrade los hidratos de carbono, como la amilasa, puede estar presente a un nivel de 0,01 a 5% en peso en base al peso del almidón o la mezcla de almidón y otros biopolímeros: el modificador ácido o la enzima ayudan a una ligera depolimerización que se supone que es ventajosa en el proceso de producción de dispersiones de almidón que comprenden partículas de un tamaño específico.

Una etapa esencial en el proceso de formación de la dispersión de almidón es la reticulación. Agentes reticulantes adecuados para preparar las dispersiones de almidón son dialdehídos y polialdehídos, que forman reversiblemente hemiacetales, anhídridos ácidos y anhídridos mixtos (p. ej. anhídrido acético y succínico) y similares. Dialdehídos y polialdehídos adecuados son glutaraldehído, glioxal, carbohidratos oxidados con periodato y similares. Otros agentes reticulantes son por ejemplo epiclorhidrina y otros epóxidos, trifosfatos, divinil sulfona. El agente de reticulación puede ser un agente reticulante reversible o irreversible. El nivel de agente reticulante varía en función de la fuerza de las reticulaciones que forma con el almidón.

Tales agentes reticulantes pueden utilizarse solos o como una mezcla. La reacción de reticulación puede ser catalizada por un ácido o una base. El nivel de agente de reticulación preferentemente oscila entre 0,01 y 7% en peso, en base al peso en seco del almidón o la mezcla de almidón y otro biopolímero, si se utiliza. El agente de reticulación está ya presente en el inicio del proceso de cizalladura o es añadido durante el proceso de cizalladura. La adición del agente de reticulación durante el procesamiento es preferible cuando el material de partida es un almidón granular.

Después de la reticulación, sigue la dispersión de la mezcla en un líquido apropiado, generalmente agua y/u otro líquido hidroxílico como un alcohol, preferentemente a una concentración de entre 20 a 50% en peso. Por lo general, se diluyen las dispersiones antes de ser utilizadas como aditivos en la fabricación de papel.

Si se desea, el almidón catiónico disperso puede ser reticulado adicionalmente, utilizando el mismo u otro agente de reticulación como se ha descrito anteriormente.

Antes de la etapa de dispersión puede llevarse a cabo una etapa de molido criogénico. Sin embargo, la dispersión de almidón para su uso en aplicaciones de encolado y parte húmeda también puede prepararse mediante un proceso en el que el líquido para dispersar a las partículas de almidón se inyecta directamente en la extrusora sin una etapa de molido criogénico. Este método de preparación de una dispersión de partículas de almidón en un líquido acuoso comprende:

(a) obtener una mezcla de almidón catiónico y un líquido acuoso seleccionado de entre agua y una combinación de agua y alcohol;

(b) procesar la mezcla utilizando fuerzas de cizalladura en presencia de un agente reticulante en una extrusora;

(c) añadir un líquido hidroxílico en la extrusora y dispersar la mezcla dentro de la extrusora o fuera de la extrusora o tanto dentro como fuera de la extrusora para obtener la dispersión.

Este proceso que es una forma de realización preferente del proceso general descrito anteriormente se lleva a cabo de manera que una premezcla de almidón catiónico (p. ej. una mezcla de almidón/agua o una mezcla de almidón/agua/alcohol) que contiene opcionalmente un plastificante

se procese en una extrusora. El agente reticulante está presente en la premezcla o se inyecta en la extrusora. La extrusión se realiza en las mismas condiciones descritas anteriormente para el proceso general, es decir, se necesita una entrada de energía mínima de 100 J/g durante el procesamiento. El líquido hidroxílico, preferentemente agua, se inyecta en la mezcla de almidón en una de las últimas secciones de la extrusora a un nivel para alcanzar el contenido final de sólidos. Unos elementos de tornillo invertido y unos elementos de amasado pueden estar disponibles en las últimas secciones de la extrusora con el fin de homogeneizar la dispersión. También es posible obtener la dispersión final fuera de la extrusora. Preferentemente, la dispersión exterior sigue a una etapa de homogeneización dentro de la extrusora. Los métodos preferentes para obtener la dispersión final son:

- 10 - el extrusado se agita en un recipiente de dispersión (proceso de tipo por lotes); o
- el extrusado es forzado a través de un tubo que contiene algunos elementos estáticos de mezclado que homogeneizan la dispersión (proceso continuo); o
- el extrusado se alimenta a un dispositivo de bombeo continuo que introduce cizalladura en el flujo heterogéneo y haciendo así que el extrusado se homogeneice.

15 Puede colocarse un tamiz justo antes del tinte para reducir el tamaño de los grumos de almidón antes de que ingresen en la unidad de dispersión exterior.

20 También es posible utilizar almidón catiónico ya reticulado en la etapa de dispersión. Por tanto la presente invención también se dirige a un método para preparar una dispersión de partículas de almidón catiónico en un líquido acuoso comprendiendo el método extruir una mezcla de un almidón catiónico reticulado y un líquido acuoso en presencia de un líquido hidroxílico de extrusión para formar la dispersión.

Las dispersiones de almidón novedosas hechas por el proceso novedoso se caracterizan por una distribución del tamaño de partícula amplio. De acuerdo con los datos de dispersión de la luz láser el tamaño de partícula oscila por lo general entre 200 nm y 100 µ m.

25 A continuación se ilustrará la presente invención mediante los siguientes ejemplos. Todas las partes y porcentajes se basan en el peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo A

30 Una premezcla de 100 partes, basada en peso en seco, de almidón de maíz céreo catiónico (C*-6901 Plus con un contenido de humedad del 11 al 13%, disponible en Cerestar Deutschland GmbH, Krefeld, Alemania), 21 partes de agua (que incluye el agua contenida en el almidón catiónico), y 17,9 partes de glicerol se preparó a temperatura ambiente en un mezclador de alta cizalladura. La premezcla se alimentó en una extrusora (extrusora corrotatoria de doble tornillo autolimpiadora Berstorff ZE40 L/D = 38) a una velocidad de 8,81 kg/h. La extrusora tiene 9 zonas con un perfil de temperatura ajustado de 40-80-100-110-130-100-100-100-90°C. Se utilizó la configuración de tornillo 3 y la velocidad del tornillo se fijó a 200 rpm. Se inyectó una solución de 1,9 partes de glioxal en 16,8 partes de agua en el tambor en la 5ª zona (22D) a una velocidad de flujo de 1,2 kg/h con una bomba dosificadora de pistones Prominent Meta HK20-12.5 S. Se aplicó una entrada de energía de 3,5 kJ/g en la fusión de almidón. El extrusado abandonó la extrusora a través de una boquilla de cinco orificios (diámetro de los orificios 3 mm). El extrusado fue secado y molido criogénicamente y a continuación dispersado en agua. Se obtuvo una dispersión de almidón de baja viscosidad estable con un 30% de sólidos.

Refinado de la pasta

45 Se refinó la pasta a partir de una mezcla de un 70% de pasta de frondosas de Eucalyptus Cenibra, disponible en SA-Cenibra, Brasil, y un 30% de pasta de coníferas Scogcell 90 blanda disponible en Soedracel AB, Suecia, a un grado de refino de 27°SR (Schopper Riegler). El refinado se hizo utilizando 15 kg de la mezcla de pasta en 4300 l de agua a 150 kW/t con una longitud del filo cortante de 17 km/s en una refinadora Pilao JR12, disponible en Pilao, Brasil.

Ejemplo 1

Para determinar las propiedades de resistencia en seco, se prepararon hojas de ensayo con un peso del papel (gramaje) de aproximadamente 90 g/m².

5 Se agitó una pasta en suspensión (pasta en suspensión de 0,6% de consistencia) refinada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente con un relleno de carbonato de calcio molido (GCC disponible en Faxe Kalk, Dinamarca) en un mezclador de Greaves tipo GM-B 0-9500 rpm. comercialmente disponible en Joshua Greaves & Sons Ltd. Ramsbottom, Lancashire, Reino Unido, con un control de la velocidad variable (selector 0-110) tipo 401E, disponible en Claude Lyon Controls Ltd. La mezcla resultante comprendía un 90% de pasta y un 10% de relleno, en base al peso total de pasta y relleno. La dispersión del almidón catiónico reticulado preparado en el Ejemplo A se diluyó a una concentración del 2% y se añadió al formador de hojas (formador Standard Sheet, British Pulp Evaluation Apparatus, fabricado por Mavis Engineering Ltd. Londres, nº de serie 7710 S timbrado por The British P&B Makers Association) en una cantidad del 2% de almidón seco en base a la pasta seca. Se permitió que la mezcla se asentase y drenase brevemente en el formador de hojas y a continuación se presionó durante 7 min a una presión de 0,345 MPa (50 psi) de acuerdo con el método Tappi Test T205 sp-95 T205 sección 7.4 en una prensa de hojas de ensayo (British Pulp Evaluation Apparatus, fabricada por Mavis Engineering Ltd. Londres nº de serie 7505 P timbrada por The British P&B Makers Association). Las hojas se acondicionaron durante 24 h a 23°C y a una humedad ambiental del 50%.

20 Ejemplo 2

El Ejemplo 2 se preparó de la misma forma que el Ejemplo 1 con la excepción de que la composición de la pasta en suspensión era de un 80% de pasta y un 20% de relleno, en base al peso total de pasta y relleno.

Ejemplo Comparativo 3

25 El Ejemplo Comparativo 3 se preparó de la misma forma que el Ejemplo 1 con la excepción de que se utilizó una solución al 2% de almidón de patata catiónico disponible comercialmente (Hi-Cat 135, disponible de Roquette UK Ltd) en una cantidad del 2% de almidón de patata catiónico seco, en base a la pasta seca, en lugar de la dispersión de almidón catiónico reticulado.

30 Ejemplo Comparativo 4

El Ejemplo Comparativo 4 se preparó de la misma forma que el Ejemplo Comparativo 3 con la excepción de que la composición de la pasta en suspensión era de un 80% de pasta y un 20% de relleno, en base al peso total de pasta y relleno.

Ejemplo Comparativo 5

35 El Ejemplo Comparativo 5 se preparó de la misma forma que el Ejemplo 1 con la excepción de que se utilizó una solución al 0,3% de adyuvante de la retención de poliacrilamida de peso molecular medio (Percol 292, disponible en Ciba-Geigy, Basilea, Suiza) en una cantidad del 0,03% de adyuvante de la retención de poliacrilamida, en base a la pasta seca, en lugar de la dispersión de almidón catiónico reticulado.

40 Ejemplo Comparativo 6

El Ejemplo Comparativo 6 se preparó de la misma forma que el Ejemplo Comparativo 5 con la excepción de que la composición de la pasta en suspensión era de un 80% de pasta y un 20% de relleno, en base al peso total de pasta y relleno.

45 El gramaje, la rigidez, la resistencia a la tracción, la resistencia al rasgado, la resistencia al estallido, y el cuerpo de las hojas de ensayo preparadas se determinaron de acuerdo con los siguientes métodos de prueba del estándar británico:

Gramaje: BSEN/ISO 536:1997

Rigidez: BS 3748:1992B

Resistencia a la tracción: BSEN/ISO 1924-2

Resistencia al estallido: BS ° 3137: 1972 (revisado en 1995)

5 Resistencia al rasgado: BSEN 21974:1994

Espesor y cuerpo: BSEN 20534:1994

Los resultados de las pruebas descritos en las Tablas 1 y 2 son valores promedio de al menos tres mediciones.

10

TABLA 1: RIGIDEZ, RESISTENCIA A LA TRACCIÓN, RESISTENCIA AL RASGADO Y CUERPO DE LAS HOJAS DE PAPEL DEL EJEMPLO 1 Y EJEMPLO COMPARATIVO 3

	Rigidez (mN·m)	Índice de Tracción (N·m/g)	Índice de Rasgado (mN·m ² /g)	Cuerpo (cm ³ /g)
Hoja del Ejemplo 1 (88,9 g/m ² . 6,3% ceniza)	1,37	54,42	8,84	1,365
Hoja del Ej. Comp. 3 (91,4 g/m ² . 7 % ceniza)	1,44	50,87	8,76	1,347

TABLA 2: RESISTENCIA AL ESTALLIDO DE LAS HOJAS DE PAPEL DE LOS EJEMPLOS 1 Y 2 Y DE LOS EJEMPLOS COMPARATIVOS 3 A 6

hoja de	Ej. 1	Ej. 2	Ej. C. 3	Ej. C. 4	Ej. C. 5	Ej. C. 6
ceniza (%)	6,3	10,0	7,0	13,8	5,8	11,0
índice de estallido (kPa·m ² /g)	3,96	3,56	3,81	3,43	3,04	2,98

15

Ejemplo 7

20

25

Para determinar la eficacia de retención del relleno se agitó una pasta en suspensión (pasta en suspensión de 0,5% de consistencia) refinada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente con un relleno de carbonato de calcio molido (GCC disponible en Faxe Kalk. Dinamarca) en un mezclador de Greaves tipo GM-B, 0,9500 rpm, comercialmente disponible en Joshua Greaves & Sons Ltd. Ramsbottom, Lancashire. Reino Unido, con control (dial 0-110) de velocidad variable de tipo 401E de. disponible en Claude Lyon Controls Ltd. La mezcla resultante estaba compuesta por 78% de pasta y 22% de relleno, en base al peso total de pasta y relleno. Un material seco de pasta en suspensión más relleno equivalente de 1,5 g fue diluido en 500 ml con agua destilada y agitado en el recipiente Dynamic Drainage Jar (DDJ - E 552 S de CE Electrograft Corp.) a una velocidad de 800 a 1.000 rpm. La dispersión de almidón obtenida en el Ejemplo A fue diluida a una concentración de 2% y se añadió al recipiente Dynamic Drainage Jar a un nivel de 2% de almidón seco, en base a la pasta seca. Una muestra de 100 ml de la pasta en suspensión se filtró a un papel de filtro de Watman N° 40 previamente pesado (velocidad media, sin cenizas). Esto se secó en un horno a 105°C y se pesó en una balanza de precisión. Se calculó la retención de relleno

de la primera pasada a partir de la cantidad de relleno retenido en el filtro restando la cantidad de pasta (obtenida por una muestra de control sin relleno) de la cantidad total retenida en el filtro y calculando la relación de peso de la cantidad de relleno retenida con respecto a la cantidad teórica de relleno en porcentaje.

5 Ejemplo Comparativo 8

El Ejemplo Comparativo 8 se preparó de la misma forma que el Ejemplo 7 con la excepción de que se utilizó una solución al 2% de almidón de patata catiónico disponible comercialmente (Hi-Cat 135, disponible en Roquette UK Ltd) en una cantidad de 2% de almidón seco, en base a la pasta seca, en lugar de la dispersión de almidón catiónico reticulado.

10 Ejemplo Comparativo 9

El Ejemplo Comparativo 9 se preparó de la misma forma que el Ejemplo 7 con la excepción de que se utilizó una solución al 0,3% de adyuvante de la retención de poliacrilamida de peso molecular medio (Percol 292, disponible en Ciba-Geigy, Basilea, Suiza) en una cantidad de 0,03% de adyuvante de la retención de poliacrilamida, en base a la pasta seca, en lugar de la dispersión de almidón catiónico reticulado.

TABLA 3: RETENCIÓN DEL RELLENO DE LA PRIMERA PASADA DEL EJEMPLO 7 Y DE LOS EJEMPLOS COMPARATIVOS 8 Y 9

	Ejemplo 7	Ejemplo comp. 8	Ejemplo comp. 9	Control (ningún aditivo)
retención del relleno (%)	68,16	64,65	68,16	56,38

Ejemplo 10

20 Para determinar la eficacia del encolado, se prepararon hojas de ensayo de un gramaje de aproximadamente 90 g/m² utilizando los equipos descritos en el Ejemplo 1.

25 Se agitó una pasta en suspensión (pasta en suspensión de 0,6% de consistencia) refinada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente con un relleno de carbonato de calcio molido (GCC disponible en Faxekalk, Dinamarca) en un mezclador de tipo Greaves. La mezcla resultante comprendía un 90% de pasta y un 10% de relleno, en base al peso total de pasta y relleno. La pasta fue encolada con una suspensión que comprendía un dímero alquilceteno. "AKD" en adelante (AKD, disponible en Trigon Chemie GmbH, Schlüchtern, Alemania), y almidón catiónico reticulado preparado como se describe en el Ejemplo A.

30 La emulsión de AKD y almidón se preparó como sigue: se fundieron 15 g de sólidos de AKD y se dispersaron en 150 ml de una dispersión de 2% de almidón catiónico reticulado obtenida en el Ejemplo A. La temperatura de la mezcla fue mantenida entre 75 y 80 °C en un plato caliente y se agitó con un mezclador de Greaves. Una vez que se había formado una dispersión estable, se quitó de la placa caliente para someterse a un enfriamiento brusco en un baño de hielo.

35 La dispersión de AKD/almidón se agregó a la pasta en suspensión en la hoja estándar formada en una cantidad de 0,1% de mezcla seca de AKD/almidón en base a la pasta seca. Se permitió que la mezcla se asentase y drenase brevemente en el formador de hojas y a continuación se presionó durante 7 min a una presión de 0,345 MPa (50 psi). Se prepararon dos conjuntos de hojas de ensayo que diferían en las condiciones de curado. Un conjunto fue curado en un horno a 105°C en anillos de metal durante 30 minutos y el otro conjunto fue curado en una prensa de vapor a 105°C durante un tiempo total de aproximadamente 4 minutos. Las hojas se acondicionaron durante 40 24 h a 23°C y a una humedad ambiental del 50%.

Ejemplo 11

El Ejemplo 11 se preparó de la misma forma que el Ejemplo 10 con la excepción de que la dispersión de AKD/almidón se añadió en una cantidad de 0,2% de mezcla seca de AKD/almidón en base a la pasta seca.

Ejemplo 12

5 El Ejemplo 12 se preparó de la misma forma que el Ejemplo 10 con la excepción de que la dispersión de AKD/almidón se añadió en una cantidad de 0,3% de mezcla seca de AKD/almidón en base a la pasta seca.

Ejemplo Comparativo 13

10 El Ejemplo Comparativo 13 se preparó de la misma forma que el Ejemplo 10 con la excepción de que los sólidos de AKD fueron dispersados en una solución al 2% de almidón de patata catiónico disponible comercialmente (Hi-Cat 135, disponible en Roquette UK Ltd) en lugar de la dispersión de almidón catiónico reticulado. La dispersión de AKD/almidón se añadió en una cantidad de 0,1% de mezcla seca de AKD/almidón en base a la pasta seca.

Ejemplo Comparativo 14

15 El Ejemplo Comparativo 14 se preparó de la misma forma que el Ejemplo Comparativo 13 con la excepción de que la dispersión de AKD/almidón se añadió en una cantidad de 0,2% de mezcla seca de AKD/almidón en base a la pasta seca.

Ejemplo Comparativo 15

20 El Ejemplo Comparativo 15 se preparó de la misma forma que el Ejemplo Comparativo 13 con la excepción de que la dispersión de AKD/almidón se añadió en una cantidad de 0,3% de mezcla seca de AKD/almidón en base a la pasta seca.

Se midió el valor Cobb de las hojas de ensayo para evaluar la eficacia de encolado de acuerdo con el método de ensayo estándar británico BSEN20535. Los resultados de las pruebas descritos en la Tabla 4 son valores promedio de tres mediciones.

25 TABLA 4: EFICACIA DEL ENCOLADO DE LAS HOJAS DE LOS EJEMPLOS 10 A 12 Y DE LOS EJEMPLOS COMPARATIVOS 13 A 15

Hoja de	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12	Ej. C. 13	Ej. C. 14	Ej. C. 15
Valor de Cobb de 1-min (g H ₂ O/m ²) después						
Curado en horno de 30 min a 105°C	35,1	30,3	31,7	33,2	27,2	32,9
Curado por contacto de 4 min a 105°C	24,3	n. m.	23,5	28,6	23,7	n. m.
n. m. no medido						

30 Es evidente a partir de los ejemplos anteriores que la rigidez, la resistencia al rasgado, la eficacia de cuerpo y de encolado se encuentran en aproximadamente el mismo rango que cuando se utiliza almidón catiónico comercialmente disponible, mientras que la resistencia a la tracción, la resistencia al estallido y la retención del relleno mejoran con el almidón catiónico reticulado.

REIVINDICACIONES

1. Uso de una dispersión de almidón compuesta por partículas discretas de almidón catiónico reticulado en un líquido acuoso en la fabricación de papel, en la que la dispersión de almidón se utiliza como aditivo en el papel de suspensión para la fabricación de papel y el tamaño de partícula de las partículas de almidón en la dispersión de almidón es de 200 nm a 100 µm.
2. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la dispersión de almidón se utiliza como un agente encolante en el encolado de la pasta.
3. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la dispersión de almidón se utiliza como un aditivo de resistencia en seco.
4. Uso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la dispersión de almidón se utiliza como un adyuvante de la retención.
5. Una composición compuesta por pasta, un relleno y una dispersión acuosa de partículas discretas de almidón catiónico reticulado, en el que las partículas de almidón en la dispersión de almidón son de 200 nm a 100 µm.
6. Un método de preparación de una dispersión de partículas de almidón catiónico en un líquido acuoso que comprende:
 - (a) la obtención de una mezcla de almidón catiónico y un líquido acuoso;
 - (b) el procesamiento de la mezcla utilizando fuerzas de cizalladura en presencia de un agente reticulante; y
 - (c) añadir y mezclar en un líquido hidroxílico para obtener la dispersión de almidón.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6 en el que se procesa la mezcla en presencia de un agente reticulante en una extrusora, el líquido hidroxílico se añade a la extrusora, y la mezcla se dispersa dentro de la extrusora o fuera de la extrusora o tanto dentro como fuera de la extrusora para obtener la dispersión.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7 en el que después de la adición del líquido hidroxílico, la mezcla es en primer lugar predispersada dentro de la extrusora y a continuación se completa la dispersión fuera de la extrusora.
9. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 en el que el líquido acuoso en la etapa (a) es agua o una combinación de agua y alcohol y el líquido hidroxílico en la etapa (c) es agua y/o alcohol.
10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 en el que se añade un plastificante en la etapa (a).
11. Una dispersión de partículas de almidón catiónico obtenible por el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10.
12. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la dispersión de almidón es obtenible por el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante es solamente para conveniencia del lector. La misma no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha tenido mucho cuidado durante la recopilación de las referencias, no deben excluirse errores u omisiones y a este respecto la OEP se exime de toda responsabilidad.*

Documentos de patente citados en la descripción

- US 3876629 A
- GB 1412422 A
- US 5512617 A
- EP 0544234 A
- JP 8143601 B
- JP 51075104 B

10

Literatura (no patentes) citada en la descripción

- Ullmann's Encyclopedia of
Industrial Chemistry