



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 674**

51 Int. Cl.:

C08L 3/08 (2006.01)

D21H 17/29 (2006.01)

D21H 19/54 (2006.01)

D21H 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04767550 .9**

96 Fecha de presentación : **01.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1641875**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

54 Título: **Composición amilácea catiónica líquida y sus utilizaciones.**

30 Prioridad: **08.07.2003 FR 03 08327**

73 Titular/es: **ROQUETTE FRÈRES**
62136 Lestrem, FR

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2011

72 Inventor/es: **Houze, Régis y**
Ladret, Marika

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2011

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 360 674 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

Composición amilácea catiónica líquida y sus utilizaciones.

5 La presente invención tiene por objeto una nueva composición amilácea catiónica líquida que presenta unas características seleccionadas de materia seca, de viscosidad, de tasa de nitrógeno total y de pH.

Se refiere asimismo a la utilización de dicha composición amilácea catiónica líquida en el ámbito industrial, particularmente de fabricación de papel, de fabricación de cartón y de tratamiento de aguas industriales.

10 Finalmente se refiere muy particularmente a su utilización en el campo de las composiciones de agente de unión utilizadas para el tratamiento interno o externo del papel y del cartón.

15 En los sectores industriales, en particular en los campos de la fabricación de papel, de la fabricación de cartón y del tratamiento de aguas industriales, procedentes o no de la fabricación de papel o la fabricación de cartón, se recurre comúnmente a composiciones amiláceas catiónicas como aditivos como tales o como medios destinados a la preparación de aditivos.

Se describe una utilización de este tipo, por ejemplo, en la patente WO 01/96403 a nombre del solicitante.

20 Otros campos de aplicación de tales composiciones se refieren a la química en general, las colas y los adhesivos en general, material textil, los aglutinantes hidráulicos, los aglomerados combustibles o no, el tratamiento de los metales, las composiciones de lejía, la fotografía, la perforación, los productos fitosanitarios, los productos cosméticos, etc.

25 Cualquiera que sea la utilización a la que están destinadas las composiciones amiláceas catiónicas, éstas se proporcionan generalmente en forma de polvos por los almidoneros a los industriales de la fabricación de productos acabados o semiacabados.

30 En el momento deseado, es decir justo antes de su aplicación, dichos industriales someten dichos polvos a un tratamiento apropiado.

Este tratamiento, efectuado por tanto *in situ* y justo antes de la utilización, consiste de manera clásica en la preparación de una suspensión o "lechada" de materia amilácea catiónica que presenta una materia seca ("MS") a lo sumo igual a 10%, en la solubilización, generalmente en continuo, de dicha materia amilácea catiónica en un aparato de cocción y en la dilución, también en continuo, de la cola caliente así obtenida.

La cola diluida así preparada en el mismo lugar de su aplicación, presenta de manera clásica una MS comprendida entre 0,5 y 9%, lo más frecuentemente entre 1 y 7%.

40 Sin embargo, en ciertos casos, los industriales desean poder disponer directamente de composiciones amiláceas líquidas que pueden usarse tal cual o en todo caso tras una sencilla operación de dilución en agua.

45 Esta forma de presentación permite eliminar la necesidad de solubilizar la materia amilácea catiónica *in situ* y por tanto de aplicar, *in situ*, los medios materiales (cocedor en continuo o cocedor de inyección ("jet-cooker") particularmente) y humanos necesarios para esta solubilización.

También puede permitir una dosificación más precisa y/o un mezclado facilitado de la materia amilácea catiónica en el momento de su aplicación, por ejemplo como aditivo destinado a reducir las sustancias molestas contenidas en los circuitos de agua o como aditivo destinado a la preparación de composiciones a base de agentes de unión.

50 En cualquier caso, esta forma de presentación líquida permite al industrial disponer de una composición constante en cuanto a sus características, particularmente de concentración y de temperatura.

55 Sin embargo, para ser satisfactorias desde el punto de vista económico, tales composiciones amiláceas catiónicas líquidas deben comercializarse con una MS suficientemente elevada para evitar transportar y almacenar importantes volúmenes de agua.

60 Se requiere entonces una MS de por lo menos 10%, que permite además responder al conjunto de deseos de los usuarios y particularmente de no necesitar *in situ* ninguna operación costosa de reconcentración de las composiciones amiláceas catiónicas líquidas comercializadas.

Además, la puesta a disposición de composiciones amiláceas catiónicas líquidas, que pueden utilizarse como tales o mediante sencilla dilución en agua, impone que estas composiciones presenten:

- una buena estabilidad en almacenamiento tanto para el fabricante como para el usuario,

- una viscosidad adaptada a las operaciones de transporte, bombeo y dilución,

5 - características fisicoquímicas (incluida la viscosidad) adaptadas al máximo de posibles utilidades.

Teniendo en cuenta estas limitaciones, sólo existen según el conocimiento del solicitante muy pocas composiciones amiláceas catiónicas líquidas que hayan tenido un desarrollo comercial real.

10 Una tecnología recomendada por RAISIO Chemicals Ltd ("RAISIO") y descrita particularmente en sus patentes WO 93/10305, WO 95/18157, WO 98/24972 y WO 99/18288, consiste globalmente en la preparación y la aplicación de colas de fécula de patata altamente catiónicas obtenidas a partir de medios de reacción de altos contenidos en materia seca (MS > 50%), en las que aproximadamente la mitad la aporta el único reactivo de cationización. Esta preparación implica una etapa previa de oxidación de la materia amilácea mediante peróxido de hidrógeno.

15 La tasa de nitrógeno de las composiciones cuya utilización se recomienda preferentemente es globalmente superior a 2% y se encuentra habitualmente entre 2,5 y 5%.

Sin embargo, tales colas presentan un determinado número de inconvenientes.

20 En primer lugar, y como lo confirman análisis realizados por el solicitante con productos comercializados con la denominación "RAIFIX", estas colas altamente catiónicas presentan una tasa de fijación de nitrógeno relativamente baja, generalmente inferior a 65%. Esto da como resultado particularmente una cantidad residual elevada de reactivo catiónico y/o de sus productos de hidrólisis en el propio interior de tales composiciones, lo que perjudica su
25 eficacia real como agentes de eliminación de sustancias molestas, presentes en los circuitos de fabricación de papel o como aditivos en la preparación de composiciones de agentes de unión.

30 Por otra parte, esta fijación muy parcial del reactivo catiónico nitrogenado hace que sea difícilmente factible la utilización de estas colas como aditivos de tratamiento de aguas industriales, en particular de aguas destinadas a la alimentación humana o animal.

Además, el pH elevado de estas colas, generalmente superior a 9, puede plantear problemas de seguridad y de corrosión inherentes a la preparación, a la manipulación y a la utilización de productos alcalinos.

35 Además, el pH elevado de estas colas resulta nefasto para su utilización en la preparación de composiciones a base de agentes de unión tales como, por ejemplo, los anhídridos de ácidos alquénilsuccínicos ("ASA") porque favorecen la hidrólisis y por tanto la pérdida de eficacia de dichos agentes de unión. Este fenómeno de hidrólisis puede generar, por otra parte, problemas de espuma o de incrustación al nivel de los dispositivos industriales (emulsionadora, máquina de fabricación de papel, etc...) y de los conductos aguas abajo o aguas arriba de estos
40 dispositivos.

Finalmente, debido a su viscosidad relativamente elevada, estas colas altamente catiónicas están generalmente mal adaptadas para las operaciones de dilución y después de introducción en un medio acuoso, particularmente cuando estas operaciones se realizan a temperatura ambiente o a temperatura relativamente poco elevada (< 50°C).

45 También existen en el mercado composiciones amiláceas catiónicas comercializadas por RAISIO con la denominación "RAIBOND 15" y que no son tan altamente catiónicas como las composiciones "RAIFIX" mencionadas anteriormente.

50 Sin embargo, presentan una tasa de nitrógeno todavía elevada, concretamente de la manera más frecuente de por lo menos aproximadamente 1,6%. Su pH también sigue siendo elevado, concretamente superior a 9.

Según el conocimiento del solicitante, se proponen o se han propuesto otras composiciones amiláceas catiónicas líquidas a los industriales y que, a la inversa, presentan una tasa de nitrógeno relativamente baja, concretamente
55 inferior al 0,5%.

Es el caso particularmente de la composición "REDISIZE 132" comercializada por National Starch and Chemical Company ("National") correspondiente a una disolución al 8% de almidón de maíz ceroso catiónico que puede usarse para la preparación de composiciones de agente de unión tal como se describe en la patente US nº
60 6.296.696.

Conviene recordar que en el campo de las materias amiláceas catiónicas, comercializadas eficazmente (generalmente en forma de polvos) a partir de su utilización en la preparación de composiciones de agentes de unión, particularmente de tipo "ASA" o "AKD" (dímero de alquil-ceteno), se recurre de manera clásica a almidones
65 catiónicos que presentan tasas de nitrógeno relativamente poco elevadas (< 0,5%).

- Estos productos débilmente catiónicos proceden generalmente de bases ricas en amilopectina (almidones "cerosos"). En efecto, la aplicación de tales bases amiláceas, descrita por ejemplo en las patentes EP 353 212 y más recientemente US nº 6.001.166, permite conferir una estabilidad en disolución suficiente a los productos débilmente catiónicos resultantes. Además, la estructura "de ramificación" o "ramificada" de estos productos mejora la estabilidad y la eficacia de los agentes de unión (documento EP 353 212) y es por lo que se ha propuesto recientemente, en la patente WO 00/49226, poner a disposición productos catiónicos de cualquier base (incluidas bases cerosas) cuya estructura "de ramificación" o "ramificada" se aumenta mediante reticulación química.
- Sin embargo, tales productos son extremadamente viscosos y su aplicación sólo puede considerarse eficazmente en medios cuya temperatura es muy elevada. Una temperatura elevada aumenta, sin embargo, los riesgos de hidrólisis de los agentes de unión.
- Se ha recomendado en la patente WO 01/96403 mencionada anteriormente, la utilización en cualquier generalidad, y particularmente en la preparación de composición de agentes de unión, de composiciones amiláceas catiónicas, sólidas o líquidas, que presentan una tasa de nitrógeno limitada (a lo sumo igual a 2%) y una viscosidad muy débil, concretamente inferior a 1600 mPa.s para una MS ajustada al 20%.
- Esta viscosidad, medida por tanto al 20% de MS, se encuentra muy preferentemente entre 50 y 700 mPa.s.
- Según se ha comprobado, en particular para las composiciones amiláceas utilizadas en los ejemplos de dicha patente, esta viscosidad, si se hubiera medido para una MS ajustada al 10% (en lugar del 20%), habría sido (muy) inferior a 200 mPa.s.
- Es particularmente el caso de la "composición 2" contemplada en la preparación de una emulsión de ASA según el ejemplo 6 de dicha patente y que, ya a una MS ajustada al 20%, presenta una viscosidad (100 mPa.s) muy inferior a 200 mPa.s.
- Las composiciones amiláceas catiónicas líquidas descritas en esta patente permiten generalmente responder a las exigencias técnico-económicas de la práctica industrial actual, mencionadas anteriormente.
- Se ha descubierto ahora que es posible poner a disposición de los industriales composiciones catiónicas líquidas mejoradas adicionalmente, seleccionadas según los cuatro criterios de materia seca (MS), de viscosidad, de tasa de nitrógeno total y de pH, estando dichas composiciones en particular adaptadas ventajosamente para la preparación de composiciones de agentes de unión.
- La presente invención tiene así por objeto una nueva composición amilácea catiónica líquida, caracterizada porque presenta:
- una materia seca (MS) por lo menos igual a 10%, comprendida preferentemente entre 10 y 50%,
 - una viscosidad, determinada según una prueba T, por lo menos igual a 275 mPa.s y a lo sumo igual a 1.000 mPa.s,
 - una tasa de nitrógeno total por lo menos igual a 0,6% y a lo sumo igual a 1,4%, expresándose estos porcentajes en peso seco con respecto al peso seco de composición,
 - un pH inferior a 9, comprendido preferentemente entre 3,5 y 8,5.
- La prueba T, utilizada para medir la viscosidad de la composición líquida según la invención, consiste en primer lugar en determinar, mediante cualquier método clásico conocido por el experto en la materia, la materia seca de dicha composición, siendo esta última por lo menos igual a 10% según la invención.
- Si esta materia seca es superior a 10%, se ajusta a 10% mediante una dilución sencilla en agua destilada. Si esta materia seca es de 10%, no se efectúa ninguna dilución. A continuación, se mide de una manera de por sí conocida, la viscosidad Brookfield a 25°C y a 20 revoluciones/minuto de la composición en cuestión, presentando la misma por tanto una MS de 10% (después de dilución o no).
- Según una variante ventajosa, la viscosidad de la composición amilácea catiónica líquida según la invención, medida según la prueba T, es por lo menos igual a 275 mPa.s y a lo sumo igual a 950 mPa.s, preferentemente por lo menos igual a 275 mPa.s y a lo sumo igual a 930 mPa.s. Esta viscosidad puede estar comprendida particularmente entre 300 y 900 mPa.s
- La materia seca de la composición amilácea catiónica líquida según la invención puede alcanzar, particularmente tal como se indica, un valor del 50%. Sin embargo, de manera preferida, esta materia seca está comprendida entre el 10 y el 35%.

- 5 Esta materia seca puede estar constituida (casi) exclusivamente por una materia amilácea catiónica tal como la descrita a continuación, incluidas sales, de reactivo catiónico y/o de sus productos de hidrólisis, y/o de otros compuestos resultantes de la cationización y que están eventualmente todavía presentes en el interior de dicha materia amilácea catiónica.
- Sin embargo, esta materia seca puede contener, junto a dicha materia amilácea catiónica, compuestos que no resultan de la etapa de cationización y que se aplican antes y/o después de dicha etapa.
- 10 Estos compuestos pueden seleccionarse particularmente de entre el grupo que comprende agentes conservantes, por ejemplo agentes biocidas y bactericidas, agentes de reología, por ejemplo los polioles y las sales de ácidos hidroxicarboxílicos como lactatos o gluconatos, pigmentos y cargas, sales de aluminio, agentes antisarro, etc.
- 15 Se ha descubierto particularmente que podía ser de interés asociar en el interior de una composición amilácea catiónica líquida según la invención, por lo menos una materia catiónica y por lo menos un poliol, permitiendo dicho poliol, entre otros, adaptar la viscosidad de dicha composición y particularmente disminuir la viscosidad de dicha composición con el fin, si fuese necesario, de adaptarla para una utilización particular o, si fuera necesario, de permitirle alcanzar un valor según la presente invención.
- 20 Dicho poliol puede consistir en un producto de naturaleza no sacárida como glicerol, polietilenglicol...
- De manera muy ventajosa, dicho poliol es de naturaleza sacárida y se selecciona particularmente de entre el grupo que comprende monosacáridos hidrogenados, disacáridos hidrogenados, trisacáridos hidrogenados, oligo- y polisacáridos hidrogenados y cualquier mezcla de por lo menos dos cualesquiera de estos productos.
- 25 Puede tratarse particularmente de sorbitol, de isosorbida, de manitol, de xilitol, de eritritol, de maltitol, de lactitol o de un hidrolizado de almidón hidrogenado.
- Según otra variante ventajosa, la tasa de nitrógeno total de la composición líquida según la invención es por lo menos igual a 0,7% y a lo sumo igual a 1,3% (seco/seco).
- 30 Por otra parte, el pH de dicha composición se encuentra preferentemente en un valor significativamente inferior a 9, en particular de entre 3,5 y 7,5 y más particularmente de entre 4 y 7.
- 35 La composición líquida según la invención, comercializable, almacenable y eventualmente utilizable, "tal cual", presenta generalmente una temperatura inferior a 60°C, preferentemente a lo sumo igual a 50°C y particularmente comprendida entre 10 y 40°C.
- 40 Estas temperaturas se distinguen categóricamente de las temperaturas de las colas realizadas, de manera clásica, a partir de polvos y a MS muy débiles, *in situ*, en la industria (fabricación de papel por ejemplo), temperaturas que son de manera clásica mucho más elevadas.
- 45 La materia amilácea contenida en la composición líquida según la invención no se limita a los almidones cerosos tales como los recomendados comúnmente o utilizados de manera industrial en la técnica anterior. Puede proceder del conjunto de almidones, de origen natural o híbrido, incluidos los procedentes de mutaciones o de manipulaciones genéticas. Dichos almidones pueden proceder particularmente de patata, de patata cerosa, de maíz, de maíz ceroso, de trigo, de trigo ceroso, de maíz con alto contenido en amilosa, de arroz, de guisante, de guisante con alto contenido en amilosa, de cebada o de mandioca, de secciones o fracciones que pueden realizarse u obtenerse tales como la amilosa, la amilopectina, las secciones granulométricas conocidas por el experto en la materia con los
- 50 términos de almidón de trigo "A" y almidón de trigo "B", y cualquier mezcla de por lo menos dos cualesquiera de los productos mencionados anteriormente, por ejemplo una mezcla de por lo menos un almidón de tubérculo (fécula de patata particularmente) y de por lo menos un almidón de cereal (almidón de trigo "A", trigo "B", maíz, maíz ceroso particularmente) o de dos almidones de cereal.
- 55 Las materias amiláceas catiónicas contenidas en las composiciones según la invención puede consistir, por otra parte, en productos anfóteros, es decir, en productos que son a la vez catiónicos y aniónicos. Los sustituyentes aniónicos puede seleccionarse, a título de ejemplo, de entre el grupo que comprende los grupos fosfato, fosfonato, sulfato, sulfoalquilo, carboxilo, carboxialquilo y sulfoalquilo.
- 60 Puede tratarse ventajosamente de grupos fosfatados, succinilados, sulfosuccinilados, hidroxialquilados y acetilados.
- La viscosidad de las composiciones según la invención también puede obtenerse mediante múltiples medios, particularmente químicos, enzimáticos y/o físicos, aplicados de manera continua o discontinua, en una o varias etapas, antes, durante y/o después de la etapa de cationización. Estos medios incluyen los descritos en una cualquiera de las patentes mencionadas anteriormente en cuanto a que permiten alcanzar, directa o indirectamente, la viscosidad seleccionada de forma precisa según la invención, concretamente por lo menos igual a 275 mPa.s y a
- 65

lo sumo igual a 1.000 mPa.s según la prueba T.

Se dispone por consiguiente de nuevos productos industriales que presentan:

- 5 - no solamente a) una buena estabilidad en almacenamiento y b) una viscosidad adaptada para las operaciones de transporte, bombeo y dilución,
- sino también posibilidades mejoradas de utilización con respecto a las composiciones catiónicas líquidas de la técnica anterior.

10 Esta utilización puede considerarse en el conjunto de campos de aplicación mencionados en la introducción (química, colas y adhesivos, material textil, fabricación de papel, fabricación de cartón, tratamiento de aguas, etc...). Según el caso, la composición amilácea catiónica líquida según la invención puede utilizarse "tal cual" o diluirse previamente y esto, de manera que su materia seca se reduzca a un valor comprendido entre 0,5 y 9%, preferentemente entre 1 y 7%.

15 Sin embargo, la composición amilácea catiónica según la invención puede utilizarse en primer lugar, tal cual o después de dilución, como aditivo seleccionado de entre el grupo que comprende los aditivos para la fabricación de papel y la fabricación de cartón y los aditivos de tratamiento de aguas industriales, procedentes o no de la fabricación de papel o la fabricación de cartón, o está destinada a la preparación de un aditivo de este tipo.

20 De manera particularmente ventajosa, la composición amilácea catiónica líquida según la invención puede utilizarse como aditivo seleccionado de entre el grupo que comprende los aditivos de fabricación de papel en masa, los aditivos destinados a reducir las sustancias molestas contenidas en los circuitos de agua y/o retenidas en los equipos de procedimientos, de fabricación de papel o no, los aditivos destinados a la preparación de composiciones de agentes de unión utilizadas para el tratamiento interno o externo del papel o del cartón, los aditivos destinados a la preparación de composiciones de crespado, de tratamiento de superficie o de estucado del papel o del cartón, los aditivos destinados a la preparación de composiciones que contienen blanqueadores ópticos, cargas, pigmentos, sales de aluminio, sílice coloidal, colorantes y/o polímeros sintéticos.

30 Se ha descubierto particularmente que la composición según la invención estaba particularmente bien adaptada para la preparación de composiciones de agentes de unión, incluidos los agentes de unión descritos en una cualquiera de las patentes mencionadas anteriormente.

35 El agente de unión puede contener un producto seleccionado de entre el grupo que comprende ácidos alquenilsuccínicos y derivados, en particular sus sales y anhídridos, dímeros de alquil-ceteno y derivados, colofonia y derivados, acetales de aldehído alquilados, isocianatos alquilados, (co)polímeros sintéticos y cualquier mezcla de por lo menos dos cualesquiera de dichos productos.

40 Puede tratarse en particular de un agente de unión que contiene un anhídrido de ácido alquenilsuccínico ("ASA") tal como se proporcionará a título de ejemplo en otra parte.

45 Se ha constatado que las características fisicoquímicas de la composición amilácea seleccionada según la invención, en particular las características de pH, de viscosidad y de tasa de nitrógeno total permitían obtener excelentes resultados en cuanto a protección y por tanto de eficacia de los agentes de unión, particularmente de tipo ASA.

50 Se ha observado particularmente que estos resultados estarían mejorados con respecto a los obtenidos con productos menos viscosos tales como los descritos en la patente WO 01/96403 mencionada anteriormente o los productos que presentan valores de pH y de nitrógeno total más elevados.

55 Además, se ha descubierto que la composición amilácea catiónica líquida según la invención, eventualmente diluida, era particularmente eficaz cuando se ponía en contacto o estaba destinada a ponerse en contacto (directa o indirectamente, por ejemplo mediante una composición de agente de unión) con una composición fibrosa (por ejemplo una pasta para fabricación de papel) que presenta un contenido elevado en iones calcio, concretamente un contenido por lo menos igual a 200 mg/l, particularmente comprendido entre 250 mg/l y 1.000 mg/l. Este contenido puede estar comprendido en particular entre 400 y 800 mg/l.

60 También se ha descubierto, tal como se describirá a continuación, que la composición según la invención estaba particularmente bien adaptada como aditivo con el fin de su fabricación:

- de papel "tisú",
- de papel o cartón, tratado en superficie o estucado, y/o,
- 65 - de papel para ondulado, por ejemplo de papel corrugado destinado a la preparación de cartón ondulado.

La composición según la invención puede asimismo utilizarse de manera muy ventajosa como aditivo destinado a reducir las sustancias molestas contenidas en los circuitos de agua de la fabricación de papel.

5 Por otra parte, se ha observado que la composición según la invención puede utilizarse para el tratamiento, en particular la unión, el encolado, el apresto o el almidonado, de diversos materiales textiles (fibras, hilos, capas, tejidos) debido a su gran afinidad por tales materiales, por ejemplo aquellos a base de algodón o de poliéster/algodón.

10 Les confiere particularmente una buena resistencia a la abrasión.

La presente invención se describe con mayor detalle a partir de los ejemplos siguientes no limitativos.

Ejemplo 1

15 Se diluye un polvo de fécula de patata que presenta una tasa de nitrógeno total de 1,2% (seco/seco) y obtenido en fase seca según la patente FR 2.434.821 a nombre del solicitante, y se pone en suspensión en agua desmineralizada de manera que se obtiene una lechada de almidón catiónico al 11,5% de materia seca ("MS").

20 Se tratan diferentes muestras de dicha lechada, en una cuba abierta, con tasas variables de α -amilasa y/o en condiciones operativas diferentes (duración, temperatura de conversión particularmente), consistiendo el objetivo en poder obtener una composición amilácea catiónica que presente una viscosidad Brookfield (medida a 25°C y a 20 revoluciones/minuto) de aproximadamente 250 a 300 mPa.s y una MS de 10% o muy ligeramente superior.

25 Se obtiene así una composición amilácea catiónica líquida (a continuación "composición A") que presenta una materia seca (MS) del 10,2%, una viscosidad Brookfield (25°C - 20 revoluciones/minuto) de 330 mPa.s (es decir de 290 mPa.s según la prueba T tras el ajuste de la MS al 10%), una tasa de nitrógeno total del 1,2% y un pH de 5,3.

30 La composición A presenta una muy buena estabilidad en almacenamiento, no observándose ningún fenómeno de aumento de la viscosidad ni de degradación tras 1 mes de almacenamiento a 25°C.

Ejemplo 2

35 Se diluye un polvo de fécula de patata que presenta una tasa de nitrógeno total del 0,8% (seco/seco) y obtenido en fase seca según la patente FR 2.434.821 a nombre del solicitante, y se pone en suspensión en agua desmineralizada fría de manera que se obtiene una lechada de almidón catiónica al 22% de materia seca ("MS").

40 Se tratan diferentes muestras de dicha lechada, en cuba abierta, con tasas variables de α -amilasa y/o en condiciones operativas diferentes (duración, temperatura de conversión particularmente), consistiendo el objetivo en poder obtener una composición amilácea catiónica que presente una viscosidad Brookfield (medida a 25°C y a 20 revoluciones/minuto) de aproximadamente 2.500 a 3.000 mPa.s y una MS próxima a 20%.

45 Se ha obtenido así una composición amilácea catiónica líquida (a continuación "composición B») que presenta una materia seca (MS) del 19,7%, una viscosidad Brookfield (25°C - 20 revoluciones/minuto) de 2.580 mPa.s (es decir de 350 mPa.s según la prueba T tras el ajuste de la MS al 10%), una tasa de nitrógeno total del 0,8% y un pH de 5,1.

La composición B presenta una muy buena estabilidad en almacenamiento, no observándose ningún fenómeno de aumento de la viscosidad ni de degradación tras 1 mes de almacenamiento a 25°C.

50 Por otra parte, se han obtenido las composiciones amiláceas catiónicas líquidas estables siguientes:

- composición C: cola de fécula de patata catiónica al 10,6% de MS, que presenta una tasa de nitrógeno total de 1,2% y una viscosidad de 580 mPa.s según la prueba T y un pH de 4,9,

55 - composición D: cola de fécula de patata catiónica al 10,2% de MS, que presenta una tasa de nitrógeno total de 0,8%, una viscosidad de 910 mPa.s según la prueba T y un pH de 5,0,

- composición E: cola de almidón de maíz ceroso catiónica al 27% de MS, que presenta una tasa de nitrógeno total de 0,65% y una viscosidad de 330 mPa.s según la prueba T y un pH de 5,2.

60

Ejemplo 3

Se evalúan los rendimientos de las composiciones A y B según la invención descritas anteriormente en el marco de la preparación de una composición de agente de unión y esto, en comparación con, respectivamente:

65

- una composición amilácea catiónica líquida control (a continuación "composición T1") idéntica a la composición

utilizada en el ejemplo 6 de la patente WO 01/96403 y que presenta por tanto una viscosidad débil (100 mPa.s a una MS ajustada del 20%), una tasa de nitrógeno total de 1,5% (seco/seco) y un pH de 5,8,

- una composición amilácea catiónica líquida control del mercado (a continuación "composición T2") que presenta una materia seca de aproximadamente 19%, una tasa de nitrógeno total de 1,75% (seco/seco), una viscosidad Brookfield (25°C - 20 rev/min) de 650 mPa.s (es decir de 120 mPa.s tras el ajuste de su MS al 10% según la prueba T) y un pH de 11.

Las composiciones A, B, T1 y T2 presentan una temperatura de aproximadamente 25°C. Cada una se diluye en primer lugar con agua de perforación cuya temperatura es de 25°C aproximadamente de manera que la MS de cada una de estas composiciones disminuye al 4%. A 100 g de cada una de estas composiciones así diluidas al 4% de MS y cuya temperatura es por tanto de aproximadamente 25°C, se añaden 3,33 g de la agente de unión "FIBRAN 76" a base de ASA.

Las composiciones de unión así obtenidas a partir, respectivamente, de las composiciones A, B, T1 y T2 diluidas y de "FIBRAN 76" (a continuación designadas respectivamente como "aditivo A", "aditivo B", "aditivo T1" y "aditivo T2") presentan por tanto una razón ponderal de materia amilácea (en seco) / agente de unión de aproximadamente 1,2/1.

Cada uno de los aditivos A, B, T1 y T2 se somete a continuación, a temperatura ambiente, a un tratamiento importante de cizallamiento, concretamente una homogeneización de 5 minutos a 20.000 revoluciones/minuto.

A continuación se evalúa, después de dicho tratamiento ("T0") y 24 horas después de dicho tratamiento ("T24") la granulometría media de las emulsiones de agente de unión así obtenidas a partir de cada uno de los aditivos A, B, T1 y T2.

La medición de la granulometría media se efectúa con un aparato analizador del tamaño de partículas Beckman Coulter Ls considerando el volumen de las partículas. Se expresa en μm .

Se obtienen, a T0 y T24, los valores de granulometría "media" siguientes:

	T0	T24
Aditivo A	1,8	8,2
Aditivo B	1,5	7,5
Aditivo T1	1,7	11,4
Aditivo T2	9,2	58,2

Se observa que en las condiciones del presente ensayo, que no se han optimizado, los aditivos A y B, obtenidos a partir de las composiciones A y B según la invención, presentan:

- una estabilidad adicionalmente mejorada con respecto al aditivo T1 obtenido a partir de la composición T1,
- una finura y una estabilidad superiores muy significativamente al aditivo T2 obtenido a partir de la composición T2.

Se cree que la viscosidad más elevada de las composiciones A y B según la invención con respecto a la de las composiciones T1 y T2 podría explicar, en su totalidad o en parte, su mayor poder protector del agente de unión.

El pH muy elevado de la composición T2 podría explicar, por otra parte, sus malos rendimientos, favoreciendo dicho pH la hidrólisis del agente de unión. Esta hidrólisis se manifiesta además por la aparición de una espuma parduzca en el interior de la emulsión preparada a partir del aditivo T2.

Por otra parte, el valor elevado de la granulometría media de dicha emulsión añadido a la observación realizada según la cual dicha emulsión presenta varias poblaciones de partículas, sugieren que la composición T2 era intrínsecamente de estabilidad débil.

Por otra parte, se ha observado que a nivel industrial, resultaba efectivamente ventajoso, desde un punto de vista tanto técnico como económico, recurrir a las composiciones amiláceas catiónicas líquidas según la invención, particularmente con respecto a composiciones amiláceas catiónicas que presentan una tasa de nitrógeno total más débil.

Se ha constatado además que estas ventajas se ponían de manifiesto particularmente cuando las composiciones según la invención estaban destinadas a ponerse en contacto, tal cual o tras dilución, o bien directamente (por ejemplo como aditivos para fabricación de papel en masa), o bien indirectamente (por ejemplo como aditivos para la

preparación de una composición de agente de unión), con composiciones fibrosas (pastas de papel particularmente) que presentan contenidos elevados en iones calcio.

Estas ventajas pueden materializarse particularmente mediante:

- una mejora de determinadas características físicas de papeles de cualquier naturaleza y destino (papeles para impresión/escritura, papeles para ondulado, papeles "tisú", etc...), y/o

- una mejora de las características y los rendimientos de composiciones de agentes de unión de cualquier naturaleza (ASA, AKD, otros) y destino (unión interna y/o externa del papel o cartón).

Se ha constatado particularmente que las composiciones amiláceas catiónicas líquidas tales como las composiciones A a E descritas anteriormente permitían, con respecto a composiciones amiláceas catiónicas de tasas de nitrógeno total más débiles y solubilizadas *in situ* en un dispositivo de cocción continua, disminuir muy significativamente la cantidad de agente de unión aplicado y esto sin disminuir la eficacia y conservando a la vez las características físicas generales del papel, incluso mejorando algunas de ellas.

Por otra parte, se ha constatado que las composiciones según la invención tales como las composiciones B y E descritas anteriormente permitían, en el marco de la fabricación de papel "tisú":

- no solamente mejorar en cualquier generalidad las características físicas, en estado húmedo y en estado seco de dicho papel, sino también

- aumentar significativamente el grosor de dicho papel, y

- mejorar, durante operaciones de calandrado, la resistencia de dicho papel o el fenómeno denominado "repelado".

Esto, sin disminuir, incluso mejorando el funcionamiento de la máquina y la productividad global del sistema.

Las composiciones catiónicas según la invención también pueden utilizarse ventajosamente en la fabricación de papel o de cartón, tratado en superficie o estucado, y particularmente:

- en asociación con determinados pigmentos, en particular de naturaleza aniónica, aplicados en las aplicaciones "impresión con chorro de tinta",

- de manera más general, como aditivos de baños de tratamiento de superficie o estucado con el fin de mejorar la imprimibilidad del papel,

- en sustitución de polímeros catiónicos de origen no amiláceo (poliDADMAC, poli(cloruro de aluminio),...) aplicados en baños de estucado o en colas de tratamiento de superficie, particularmente aplicados en dispositivos de tipo prensa encoladora ("size-press") o prensa de película ("film-press").

La empresa solicitante ha constatado, por otra parte, que una composición según la invención tal como la composición A descrita anteriormente podía utilizarse ventajosamente en la fabricación de un papel para ondulado, en este caso un papel corrugado a base de papeles usados que presentan un gramaje de aproximadamente 140 g/m².

La composición A, aplicada *in situ* y en lugar de una poliacrilamida catiónica en el interior de un sistema de retención particular, ha permitido no sólo mejorar significativamente dicha retención sino también las características físicas (en particular el índice CMT y el índice Müllen) del papel corrugado resultante.

La misma composición A se revela por otra parte como particularmente útil como aditivo destinado a reducir las sustancias molestas contenidas en los circuitos de agua de la fabricación de papel. La composición A, usada a razón del 0,1% (seco/seco con respecto al peso de materia fibrosa) ha permitido particularmente mejorar la eficacia de un almidón catiónico utilizado de manera clásica como aditivo de fabricación de papel en masa y cuya eficacia estaba disminuida debido a la existencia de numerosas sustancias aniónicas indeseables en el interior de la composición fibrosa compuesta mayoritariamente por una pasta de tipo "químico-termomecánica".

Dicha composición A ha permitido a la que vez que disminuye significativamente, es decir aproximadamente 14%, la tasa de introducción del aditivo clásico de fabricación de papel en masa, aumentar significativamente, es decir de por lo menos 5 a 10%, tanto la retención total (incluida por tanto la del aditivo clásico en masa) como la retención sólo de cargas o la retención sólo de fibras.

REIVINDICACIONES

1. Composición amilácea catiónica líquida, caracterizada porque presenta:
 - una materia seca por lo menos igual a 10%, comprendida preferentemente entre 10 y 50%,
 - una viscosidad Brookfield, determinada según una prueba T a 25°C, 20 revoluciones por minuto y 10% de materia seca, por lo menos igual a 275 mPa.s y a lo sumo igual a 1.000 mPa.s,
- 5 - una tasa de nitrógeno total por lo menos igual a 0,6% y a lo sumo igual a 1,4%, expresándose estos porcentajes en peso seco con respecto al peso seco de la composición,
- un pH inferior a 9, comprendido preferentemente entre 3,5 y 8,5.
- 10 2. Composición amilácea catiónica líquida según la reivindicación 1, caracterizada porque presenta una viscosidad, determinada según la prueba T, por lo menos igual a 275 mPa.s y a lo sumo igual a 950 mPa.s.
3. Composición amilácea catiónica líquida según la reivindicación 2, caracterizada porque presenta una viscosidad, determinada según la prueba T, por lo menos igual a 275 mPa.s y a lo sumo igual a 930 mPa.s comprendida
- 15 preferentemente entre 300 mPa.s y 900 mPa.s.
4. Composición amilácea catiónica líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque presenta una tasa de nitrógeno total por lo menos igual a 0,7% y a lo sumo igual a 1,3%.
- 20 5. Composición amilácea catiónica líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque presenta un pH comprendido entre 3,5 y 7,5, particularmente comprendido entre 4 y 7.
6. Composición amilácea catiónica líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque contiene por lo menos un poliol, preferentemente por lo menos un poliol de naturaleza sacárida.
- 25 7. Composición amilácea catiónica líquida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque presenta una temperatura inferior a 60°C, preferentemente a lo sumo igual a 50°C y particularmente comprendida entre 10 y 40°C.
- 30 8. Utilización de una composición amilácea catiónica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, como aditivo seleccionado de entre el grupo que comprende los aditivos para la fabricación de papel o la fabricación de cartón y los aditivos de tratamiento de las aguas industriales, procedentes o no de la fabricación de papel o la fabricación de cartón, o para la preparación de un aditivo de este tipo.
- 35 9. Utilización según la reivindicación 8, caracterizada porque el aditivo se selecciona de entre el grupo que comprende los aditivos para fabricación de papel en masa, los aditivos destinados a reducir las sustancias molestas contenidas en los circuitos de agua y/o retenidas en los equipos de procedimientos, de fabricación de papel o no, los aditivos destinados a la preparación de composiciones de agentes de unión utilizados para el tratamiento interno o
- 40 externo del papel o del cartón, los aditivos destinados a la preparación de composiciones de crespado, de tratamiento de superficie o de estucado del papel o del cartón, los aditivos destinados a la preparación de composiciones que contienen blanqueadores ópticos, cargas, pigmentos, sales de aluminio, sílice coloidal, colorantes y/o polímeros sintéticos.
10. Utilización según la reivindicación 9, caracterizada porque el aditivo está destinado a la preparación de una
- 45 composición de agente de unión que contiene un producto seleccionado de entre el grupo que comprende ácidos alquenilsuccínicos y derivados, en particular sus sales y anhídridos, dímeros de alquil-ceteno y derivados, colofonia y derivados, acetales de aldehído alquilados, isocianatos alquilados, (co)polímeros sintéticos y cualquier mezcla de por lo menos dos cualesquiera de dichos productos.
- 50 11. Utilización según la reivindicación 10, caracterizada porque el aditivo está destinado a la preparación de una composición de agente de unión que contiene un anhídrido de ácido alquenilsuccínico (ASA).
12. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizada porque se diluye previamente la
- 55 composición amilácea catiónica líquida de manera que su materia seca se reduzca a un valor comprendido entre 0,5 y 9%, comprendido preferentemente entre 1 y 7%.
13. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizada porque la composición amilácea catiónica, eventualmente diluida, se pone en contacto o está destinada a ponerse en contacto con una composición fibrosa que presenta un contenido en iones calcio por lo menos igual a 200 mg/l, particularmente comprendido entre
- 60 250 y 1.000 mg/l.

14. Utilización según la reivindicación 9, caracterizada porque el aditivo está destinado a la fabricación de papel "tisú".
- 5 15. Utilización según la reivindicación 9, caracterizada porque el aditivo está destinado a la fabricación de papel tratado en superficie o estucado.
16. Utilización según la reivindicación 9, caracterizada porque el aditivo está destinado a la fabricación de papel para ondulado.
- 10 17. Utilización según la reivindicación 9, caracterizada porque el aditivo es un aditivo destinado a reducir las sustancias molestas contenidas en los circuitos de agua de la fabricación de papel.