



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 402 097

61 Int. Cl.:

**D21H 19/54** (2006.01) **D21H 17/28** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 27.05.2004 E 04767196 (1)
  (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 02.01.2013 EP 1631718
- (54) Título: Composición a base de almidón modificado, derivado de leguminosas, destinada al acabado del papel
- (30) Prioridad:

06.06.2003 FR 0306899

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **26.04.2013** 

(73) Titular/es:

ROQUETTE FRÈRES (100.0%) 62136 Lestrem, FR

(72) Inventor/es:

**CLABAUX, PIERRE-PHILIPPE** 

74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

### **DESCRIPCIÓN**

Composición a base de almidón modificado, derivado de leguminosas, destinada al acabado del papel

La presente invención tiene por objeto una nueva composición a base de almidón modificado, derivado de leguminosas.

5 Se pretende su utilización en la industria papelera, para el acabado del papel o del cartón plano, en particular por pulido, pulido pigmentado y/o por recubrimiento.

Se refiere también al procedimiento del acabado del papel o del cartón plano, en particular por pulido, pulido pigmentado y/o recubrimiento, utilizando al menos una composición según la invención.

Se refiere asimismo al papel o al cartón plano obtenido por la aplicación de al menos una composición según la invención.

Se refiere finalmente a la utilización de un almidón modificado, derivado de leguminosas, para el acabado de un papel o de un cartón plano, en particular por pulido, pulido pigmentado y/o recubrimiento.

Por "leguminosas", en el sentido de la presente invención, se entiende más particularmente la familia de las papilionáceas, cuyos representantes más importantes son la judía, el guisante, la lenteja, el haba, la alfalfa, el trébol, el altramuz.

Por "almidón de leguminosas", en el sentido de la invención, se entiende cualquier almidón extraído de leguminosas, en particular del guisante, que presenta una riqueza en almidón superior al 95% (seco/seco), combinado con un bajo contenido de materias coloidales y de residuos fibrosos, en particular inferior al 1% (seco/seco).

La riqueza en almidón es preferiblemente superior al 98% (seco/seco).

10

15

25

45

50

La cantidad en proteínas es baja, es decir inferior al 1%, preferiblemente inferior al 0,5% y más particularmente comprendida entre el 0,1 y el 0,35% (seco/seco).

Los tratamientos de acabado del papel o del cartón plano, ya se trate de pulido, de pulido pigmentado o de recubrimiento, no pueden satisfacerse, generalmente, de la utilización de almidones nativos, por razones conocidas por el experto en la técnica, tales como reológicas, energéticas, económicas u otras técnicas y relacionadas con la aplicación y con el funcionamiento de la máquina de fabricación del papel equipada de una prensa encoladora ("Size-press") o recubridora específica, y/o a los rendimientos presentados por el papel o el cartón plano obtenidos.

Es así imperativo proceder con al menos una operación seleccionada entre las operaciones de hidrólisis, de transformaciones químicas y físicas, mecánicas, termomecánicas y térmicas, para dejar el almidón apto para participar en la elaboración de una formulación de pulido, de pulido pigmentado o de recubrimiento.

- Una operación de hidrólisis, que pretende muy directamente la reducción de la masa molecular y, en la mayoría de los casos, la reducción de la viscosidad, se puede realizar mediante diversos métodos tales como químicos, habitualmente mediante la acción de un ácido, de una base o de un agente oxidante, o mediante una acción enzimática, lo más habitualmente por  $\alpha$ -amilasa.
- Las modificaciones químicas habituales son de diferentes maneras tales como la oxidación, en particular con hipoclorita, la esterificación, como la acetilación, la eterificación, por ejemplo, mediante cationización, carboximetilación o hidroxipropilación.

Los tratamientos físicos se pueden practicar gracias a medios termomecánicos, por ejemplo, como la extrusión o la pre-gelatinización, o térmicos, como los conocidos por el experto en la técnica con el nombre de "Hot Moisture Treatment" (HMT) o de "Annealing".

Es a costa de al menos una de estas transformaciones por lo que los almidones son susceptibles de responder a las restricciones y a las especificaciones en su conjunto, y permitir el acceso a las propiedades que el experto en la técnica espera mediante la práctica de una operación de acabado del papel.

Los criterios pueden ser de naturaleza estrictamente económica. En efecto, se constata que si el suministro de almidones de maíz o de trigo no plantea ningún problema crucial hoy en día, los suministros de fécula de patata, por el contrario, resultan difíciles, en particular debido a los costes de extracción así como por la reglamentación que se le aplica.

El acceso a unos almidones, en particular de maíz, híbridos, ya sean ricos en amilosa o en amilopectina, que a veces no es fácil, no es obligatoriamente deseado debido a su coste generalmente muy elevado.

Otras fuentes de almidones pueden ser consideradas tales como el arroz o la mandioca. Son todavía, generalmente, bastante poco accesibles y/o de calidad irregular.

Además del aspecto económico, existen otros técnicos, cuya severidad tiende a acentuarse, en particular, con la evolución de las tecnologías.

Uno de ellos reside en que las exigencias, para la composición de acabado, en materia de reología, son cada vez más elevadas, en particular debido a unos cizallamientos intensos a los que la composición está expuesta.

5 En repuesta, las féculas de patata, de manera general, ya sean hidrolizadas o no, modificadas o no, conducen a unas composiciones que presentan una cohesión que es, con los altos porcentajes de cizallamiento, a veces insuficiente.

Pueden así generar, a pesar de las buenas propiedades filmógenas, unos inconvenientes inaceptables, tales como unas irregularidades en el depósito o de las proyecciones sobre máquina.

10 La respuesta de los almidones de cereales a estas mismas necesidades es muy diferente.

15

30

35

40

En efecto, tales materias, en particular los almidones de maíz o de trigo, a la inversa de los almidones de tubérculos, conducen a unas composiciones que presentan una fuerte cohesión, eventualmente excesiva, por la cual la composición se espesa fuertemente y evoluciona hacia la solidificación, mediante elevación del extracto seco, pudiendo este aspecto conducir en particular, bajo un cizallamiento intenso, a unos fenómenos de naturaleza reológica indeseables o incluso prohibitivos tales como, por ejemplo, de dilatancia.

Además, las condiciones de circulación y de reciclaje de pegamento pueden generar, mediante ausencia o insuficiencia de cizallamiento y/o disminución de la temperatura, unas recuperaciones de viscosidad importantes o, como mínimo, una evolución sensible de esta, que traducen el paso, al menos parcial, de un estado sólido a un estado de gel (retrogradación) más o menos importante.

Así, incluso transformados, los almidones de maíz o de trigo no presentan siempre, según estos aspectos, todas las garantías necesarias para el experto en la técnica.

Asimismo, existe una necesidad real de buscar otras fuentes de almidones que puedan ser fácilmente accesibles y fáciles de transformar, en particular en el ámbito de la reducción de la masa molecular, en particular por hidrólisis, y posibles reacciones químicas y/o físicas.

- Más allá, por supuesto, la necesidad sigue imperativa, para eventuales fuentes de almidón, eventualmente funcionalizadas o modificadas, para acceder a las especificaciones y a las propiedades esperadas, tales como:
  - 1. unas propiedades reológicas adaptadas, ya sea en términos de comportamiento a la preparación, en particular de compatibilidad con los otros diversos ingredientes, al almacenamiento, en particular en función del tiempo y/o de la temperatura, y al depósito, en particular en el ámbito de condiciones de cizallamiento extremadamente variables, frecuentemente exigentes,
  - 2. las propiedades del depósito, distintas de las reológicas tales como, por ejemplo, la retención de agua o el carácter filmógeno,
  - 3. las características mecánicas del papel, de las que las principales son las resistencias a la ruptura o al estallido, la cohesión interna o también la rigidez, la rugosidad o el alisado,
  - 4. la obtención de un grado satisfactorio de encolado de la superficie del papel, que caracteriza su aptitud, en particular, para la escritura, cuando está asociado a un agente de encolado.
  - 5. las exigencias, muy extendidas, relativas a la resistencia de los papeles al agua o a la humedad,
  - 6. otras exigencias más específicas tales como la resistencia a las grasas y aceites o la capacidad de oponerse al paso de un gas, en particular el oxígeno,
  - 7. unas propiedades ópticas del papel como, por ejemplo, la blancura, la opacidad o el brillo,
  - 8. la aptitud del papel para ser impreso, en particular por chorro de tinta.

La solicitante ha constatado que, comparativamente a las diversas fuentes de materias amiláceas constituidas por los cereales y los tubérculos, las constituidas por los almidones de leguminosas, en particular de guisante, pueden ser consideradas como fácilmente accesibles, en buenas condiciones, en particular económicas.

45 Ha constatado además que son perfectamente susceptibles de sufrir el conjunto de las modificaciones habitualmente practicadas sobre los almidones de cereales o de tubérculos.

Se puede realizar, sea cual sea su grado, una operación que pretende la reducción de la masa molecular, en particular por hidrólisis ácida, alcalina o enzimática, por oxidación.

Las reacciones de naturaleza química, por ejemplo por oxidación, esterificación, eterificación y/o reticulación pueden ser fácilmente declinadas, en particular en términos de grados de transformación habituales.

Cualquier modificación física, según los métodos de uso habitual, en particular evocados anteriormente, puede ser considerada.

5 Las diversas formas de modificación pueden ser asociadas y acumuladas sin inconveniente.

10

15

40

50

Se puede señalar la inclusión de ciertos de estos aspectos relativos a los almidones de guisante modificados en algunos documentos existentes.

En el caso en el artículo "Chemical and Enzymatic Modifications of the Pasting Properties of Legume Starches" - Die Stârke 41 (1989) N $^{\circ}$  4, S. 135-140, que evoca, por un lado, los efectos de tratamientos, alcalino o ácido y, por otro lado, los de hidrólisis enzimáticas mediante una  $\alpha$ -amilasa o una lipasa, sobre la viscosidad.

Otro artículo "The Reactivity of Native and Autoclaved Starches from Different Origins Towards Acetylation and Cationization" - Die Stârke 47 (1995) N° 4, S.135-143, analiza los efectos de un paso en autoclave en el ámbito de una modificación, aislada y sin hidrólisis asociada, del almidón de guisante mediante el anhídrido acético o mediante un agente reactivo catiónico, de hecho, sin más precisión relativa a las modificaciones o a las propiedades de la aplicación particularmente papelera.

Además, se conoce la solicitud de patente EP 1 184 413 que describe un procedimiento de conversión enzimática de diferentes tipos de almidón, entre los cuales el guisante. Las composiciones así obtenidas presentan una buena estabilidad y pueden ser utilizadas en papelería, en particular para efectuar unas operaciones de pulido/recubrimiento y de encolado.

Fuera de los aspectos de transformación, la patente europea EP 0 620 121 describe la utilización muy particular de almidón de guisante en los papeles autocopiativos sin carbón.

En el mismo campo de aplicación, muy específico, las patentes US 3 996 060 y 3 996 061 prefieren un almidón de guisante clasificado.

En el ámbito de estos papeles denominados "NCR", sensibles a la presión, el almidón se utiliza en forma de gránulos. Está eventualmente reticulado para garantizar este estado pero, en cualquier caso, no es necesario, para un uso en forma de gránulo, utilizar unos almidones modificados.

Otros documentos, como el artículo "Semitechnical Separation of Legume Starches, especially Pea Starch" - Engeneering and Food, Vol. 3, Advanced Processes - 5th International Congress - 1989, p. 41-49, se refieren a técnicas de separación del almidón nativo.

30 Este último evoca por otra parte la posibilidad de la utilización de un pegamento de tal almidón nativo para el recubrimiento del papel.

Ahora bien, la compañía solicitante ha podido constatar que el uso, para el acabado del papel, de un almidón derivado de leguminosas, no es posible en el estado nativo, sin ninguna transformación, y presenta, como mínimo, muy graves inconvenientes.

Las razones para apartar esa idea son más imperiosas que las que conducen a evitar el uso de los almidones nativos, derivados de cereales o de tubérculos.

En efecto, parece que, en este caso, los contenidos en amilosa, más elevados, conducen a dificultades serias de solubilización al vapor y en cuba abierta, haciendo necesario el uso de una caldera de tipo "Jet-Cooker".

A pesar de este paso, el pegamento obtenido es muy inestable. La retrogradación es tan rápida que hace muy problemática cualquier tentativa de tratamiento de revestimiento de papel, ya sea por pulido, pulido pigmentado o revestimiento.

Por el contrario, la solicitante ha podido verificar que era muy posible ejecutar también cualquier reacción de modificación de la técnica anterior sobre un almidón de quisante.

En efecto, ha podido determinar que, de manera sorprendente e inesperada, cualquiera de las modificaciones de hidrólisis y/o químicas habituales, como una operación de hidrólisis ácida, alcalina o enzimática, una modificación por oxidación, por esterificación, eterificación o reticulación, por ejemplo, realizada sobre un almidón de leguminosa, en particular de guisante, permitía resolver los problemas prohibitivos de cocción y de estabilidad planteados por el almidón nativo correspondiente.

Así, se ha observado que tales modificaciones podían tener, así, un interés muy grande en los campos industriales de importancia.

En particular, la solicitante ha conseguido así una composición útil para el acabado de un papel o de un cartón plano, en particular por pulido, pulido pigmentado o recubrimiento, caracterizada porque contiene al menos un almidón modificado, derivado de leguminosas.

Ha constatado además que la composición está ventajosamente caracterizada porque comprende un almidón de leguminosa, modificado, cuya riqueza en amilosa está comprendida entre el 30 y el 60%, preferentemente, inferior al 45%.

La composición se caracteriza porque el almidón derivado de leguminosa ha sufrido al menos una transformación que pretende esencialmente la reducción de la masa molecular por hidrólisis ácida, alcalina y/o enzimática, incluso por oxidación o termo-oxidación y/o al menos un tratamiento de estabilización por modificación química, en particular por oxidación, esterificación, eterificación o reticulación.

10

40

50

La composición está además ventajosamente caracterizada porque el almidón derivado de leguminosas, modificado química o enzimáticamente, ha sufrido, antes o después de la modificación química, preferentemente después de esta, una modificación física, térmica y/o termomecánica.

Dicha composición tiene también la ventaja de estar caracterizada porque el almidón de leguminosas, preferentemente un almidón de guisante, presenta una riqueza en almidón superior al 95% seco/seco, preferentemente superior al 98% seco/seco.

La composición según la invención autoriza así la colocación de un nuevo procedimiento de acabado del papel o del cartón plano, en particular por pulido, pulido pigmentado y/o recubrimiento, caracterizado porque comprende al menos una etapa que utiliza dicha composición.

Dicho procedimiento, que utiliza dicha composición según la invención, conduce a la fabricación de un papel o de un cartón plano, caracterizado porque está sometido a un procedimiento de acabado, en particular por pulido, pulido pigmentado y/o recubrimiento.

Reviste particular importancia la utilización, para estos fines de acabado, de un almidón modificado, derivado de leguminosas y, por esa razón, su presencia en el papel.

Su riqueza en amilosa está comprendida entre el 30 y el 60%, para el tratamiento de acabado de un papel o de un cartón plano, en particular por pulido, pulido pigmentado y/o recubrimiento.

Los medios expuestos, en particular de transformación, en particular química, permiten responder a la mayoría de las exigencias de la técnica.

El comportamiento de los almidones modificados derivados de leguminosas para la preparación de la composición según la invención, en particular con la dispersión, con la solubilización, en particular por acción del vapor vivo, en cuba abierta o sobre una caldera continua ("Jet-Cooker"), es particularmente notable.

La solicitante ha podido constatar especialmente, durante preparaciones practicadas, la ausencia total de cualquier problema de compatibilidad con los otros diversos agentes habitualmente usados para la elaboración de una composición destinada al acabado del papel, en particular por pulido, pulido pigmentado y/o revestimiento.

Este es particularmente el caso para los agentes considerados plastificantes, en particular la urea, el nitrato de sodio, la glicerina, los polioles como el sorbitol, los siropes de glucosa hidrogenados, los polietilenos o los polipropilenglicoles.

La adición de tales agentes es, por el contrario, frecuentemente deseada. En efecto, permite acceder a unas composiciones según la invención aún más estables. Por razones de compatibilidad también, se pueden citar por ejemplo los casos de asociación a unos blanqueantes ópticos o a unos colorantes, en particular para mejorar la eficacia y el rendimiento, o a diversos polímeros sintéticos, para el desarrollo de sinergias de interés.

La compatibilidad es en particular excelente en el caso de asociaciones con diversos agentes sintéticos de uso habitual en el campo, que pretende la mejora de la resistencia en seco o de la resistencia al agua, en particular con las resinas en formol o los agentes sintéticos hidrófobos.

Por otra parte, la composición según la invención, a partir del momento en que subsana los inconvenientes prohibitivos planteados por unos almidones nativos derivados de leguminosas, permite acceder a unas propiedades reológicas adaptadas.

En particular, tiene un comportamiento particularmente notable en su movimiento para su distribución o su reciclado, sin toma ni pérdida de viscosidad, para su almacenamiento, en particular durante tiempos considerados largos o unas temperaturas consideradas elevadas.

En particular, de este último punto de vista, se ha señalado que, a la inversa de los almidones de cereales o de tubérculos, en particular los que presentan una riqueza en amilosa elevada, los almidones modificados, derivados de

leguminosas, a pesar de ser ricos, incluso muy ricos en amilosa, sólo generaban muy poca formación de complejos amilosa/lípidos, incluso en el caso de almacenamientos largos de la composición a temperatura elevada.

Una consecuencia importante reside en que la composición según la invención se puede reciclar sin precaución particular, sin que se enriquezcan en materias insolubles, fenómeno particularmente molesto, en particular en su explotación papelera y desafortunadamente habitual con los almidones de cereales o de tubérculos, incluso modificados.

5

25

35

40

La composición según la invención presenta además una reología adaptada, que se traduce en particular por una cohesión adecuada, ni demasiado baja, susceptible de provocar unas proyecciones sobre la máquina, ni demasiado elevada, lo que genera unas recuperaciones de viscosidad.

A esto lo sigue un comportamiento para el depósito notable, sea cual sea el procedimiento que se utiliza, en particular en unas condiciones de velocidad y de cizallamiento elevadas.

Además, las propiedades diferentes de las reológicas ofrecidas por la composición en el depósito, tal como por ejemplo la retención de agua o la penetración en el papel, son también particularmente notables.

Es así posible lograr el cumplimiento de las características de interés conferidas al papel, en particular las más corrientes, que son las resistencias a la ruptura o al estallido, la cohesión interna o también la rigidez, la rugosidad o el alisado.

Es asimismo fácil, en la mayoría de los casos, acceder a unas características específicas tales como la resistencia al agua o a la humedad, la resistencia a las grasas o a los aceites, o la capacidad para oponerse al paso de un gas, en particular el oxígeno.

Asimismo, se ha podido observar que era muy posible conseguir las especificaciones en términos de propiedades ópticas del papel, tales como la blancura, la opacidad o el brillo del papel, o de aptitud del papel a la impresión, en particular por chorro de tinta.

Además, la presencia de almidón modificado derivado de leguminosas utilizado, puede ser determinante cuando se considera el grado de encolado de la superficie del papel y su carácter hidrófobo, incluso si el agente de encolado asociado sigue siendo el factor preponderante.

Para responder al conjunto de los criterios, se puede satisfacer, para la transformación del almidón derivado de leguminosas, de su modificación química o de reducción de su masa molecular.

Sin embargo, se prefiere, de manera general, proceder a una doble operación de reducción de la masa molecular, generalmente previa, y de modificación química propiamente dicha.

La reducción sensible de su masa molecular se obtiene mediante una hidrólisis ácida, alcalina y/o enzimática, incluso por oxidación, considerada antes o después de la modificación química, preferentemente antes de esta. Tiene como objetivo principal una fluidificación sustancial de la materia amilácea.

Por "fluidificación sustancial" se entiende cualquier tratamiento apto para conferir a la materia amilácea una viscosidad en caliente, que es posible apreciar mediante la medición de la fluidez en agua ("Water Fluidity" - WF), siendo esta última al menos igual a 20 aproximadamente, preferentemente al menos igual a 50, más preferentemente comprendida entre 70 y 90.

En lo referente a la modificación química propiamente dicha del almidón derivado de leguminosas, la compañía solicitante considera que si todos los ésteres y los éteres utilizados, en particular, en la industria papelera, como los enunciados por ejemplo en "Industrial Uses of Starch and its Derivatives" - J.A. RADLEY 6 Applied Science Publishers - 1976 - 5.3.3, página 210, son susceptibles de satisfacer al experto en la técnica, se puede utilizar una esterificación como la practicada, en particular, con el anhídrido acético ("Starch Production Technology" - J.A. RADLEY - Applied Science Publishers - 1976 - capítulo 21).

Unas consideraciones particulares como, por ejemplo, la adquisición de un carácter hidrófobo, pueden justificar sin embargo recurrir a unos reactivos tales como, por ejemplo, los anhídridos octenilo o dodecenilo succínicos.

45 Entre los éteres, los almidones hidroxipropilados son frecuentemente considerados de interés, los almidones catiónicos se benefician no obstante de una atención particular debido a su afinidad para la fibra celulósica.

Los almidones reticulados, en particular con urea-formol o en el ámbito de la solicitud de patente europea EP 1 050 543, presentan el doble interés de una viscosidad adaptada y de una gran estabilidad del pegamento.

Los tratamientos físicos, en particular térmicos o termomecánicos, ofrecen la mayor parte del tiempo, unos medios complementarios que autorizan el acceso, por ejemplo, a una mejor estabilidad a un comportamiento reológico aún mejor o a una solubilidad en agua, parcial o total.

Los trabajos realizados por la compañía solicitante la llevan a preferir los almidones derivados de leguminosas de una riqueza en amilosa comprendida entre el 30 y el 60%, en particular considerando la gran estabilidad que presentan en pegamentos, poco sujetos a la retrogradación.

Los diferentes aspectos relativos a la composición según la presente invención en su utilización para el acabado del papel, en particular por pulido, pulido pigmentado y/o recubrimiento, se describirán de manera más detallada con la ayuda de los ejemplos, que no son de ninguna manera limitativos.

## Ejemplo 1:

5

20

25

30

Una muestra de almidón de guisante, de una riqueza en amilosa del 36,7% se somete a una fluidificación según el modo descrito en la solicitud de patente europea EP 0 902 037, depositada por la solicitante.

10 Se obtiene un producto denominado APF, para el cual el valor de fluidez del agua (WF) es igual a 75.

Se efectúa también, sobre otra muestra del mismo almidón de guisante nativo, una doble operación de fluidificación y de esterificación, en este caso de acetilación (índice de acetilo I.A. = 1,8) para obtener el producto denominado APFA, para el cual WF es igual a 88.

De manera similar, una muestra de almidón de maíz recibe un doble tratamiento de fluidificación y de acetilación (AMFA - índice de acetilo I.A = 1,9). El valor WF es igual a 78.

Asimismo, sobre otra muestra, también del mismo almidón de guisante nativo, se efectúa una doble operación de fluidificación y de eterificación, en este caso catiónica (porcentaje de nitrógeno = 0,16% - WF = 80) que lleva a un producto denominado APFC.

Paralelamente, se prepara de manera similar, mediante fluidificación y cationización de un almidón de maíz, un producto denominado AMFC (porcentaje de nitrógeno = 0,16% - WF = 78).

Una última muestra del mismo almidón de guisante nativo sufre sucesivamente una fluidificación y una reticulación, conforme a la solicitud de patente europea EP 1 050 543 (APFR, WF = 75).

Los seis productos son después tratados, para su puesta en disolución, de la misma manera, bien por alimentación de una leche de almidón al 30% de materias secas (30% MS) y paso en continuo en dicho aparato ("Jet-Cooker") a 145°C durante 3 minutos.

Las condiciones de mercado permiten la obtención de pegamentos al 20% de materias secas (20% MS) de los cuales se mide la viscosidad Brookfield en el enfriamiento, a 100 rpm.

	Almidón de maíz fluidificado acetilado	Almidón de guisante (36,7% de amilosa)				
		Fluidificado	Fluidificado acetilado	Fluidificado reticulado		
80°C	110	65	48	77		
70°C	13-4	80	54	83		
60°C	195	92	66	94		
50°C	221	102	74	103		
40°C	268	121	90	120		

Se señala que, para unos valores de fluidez en el agua sensiblemente próximos, el almidón de maíz modificado presenta una viscosidad Brookfield ampliamente superior a la de los almidones de guisante, incluso sólo fluidificados.

El almidón de guisante, transformado de la misma manera, presenta además, en enfriamiento, una evolución mucho menor, siendo este aspecto preservado con un almidón de guisante sólo fluidificado, eventualmente reticulado.

#### Ejemplo 2:

Unas muestras de diferentes pegamentos preparadas como anteriormente, al 20% de MS, son evaluadas en términos de estabilidad, consistiendo dicha evaluación en observar la aparición y/o el aumento de la cantidad de materias insolubles y en cuantificarla en cada caso, después de mantener dichas muestras durante 24 horas a unas temperaturas elevadas, es decir a 70 ó 90°C.

Al final de este ensayo, se procede así a la determinación de las cantidades de materias insolubles presentes en cada una de ellas.

	Almidón de maíz acetilado fluidificado	Almidón de guisante (36,7% de amilosa)				
		Fluidificado	Fluidificado acetilado	Fluidificado reticulado		
90°C		0,07%	0,03%	0,50%		
70°C		0,06%	0,04%	0,50%		

Se puede así constatar que estos ensayos, que permiten expresar y, así, prevenir si es necesario las molestias importantes del uso, que se refiere en particular al enriquecimiento de los circuitos en materias insolubles, son muy favorables al almidón de guisante, ya sea sólo fluidificado o fluidificado y acetilado, permitiendo su comportamiento en particular el almacenamiento de los pegamentos a una temperatura elevada.

#### Ejemplo 3:

15

Se opera sobre diferentes muestras de pegamentos obtenidas como anteriormente a una dilución destinada a llevarlas hasta unas condiciones reológicas propias de una operación de revestimiento adaptado.

En una segunda etapa, se separa cada una de dichas muestras así diluidas en dos partes iguales.

Una conduce a seis pegamentos APF1, APFA1, AMFA1, APFC1, AMFC1 y APFR1 utilizados tal cual.

La otra da lugar a la adición de un blanqueante óptico a razón del 20% de producto comercial contado con respecto al almidón, y aporta seis nuevas muestras denominadas respectivamente APF2, APFA2, AMFA2, APFC2, AMFC2 y APRA2.

Se preocupa más particularmente de las características presentadas siguientes:

Almidón modificado - referencia	Materias secas (% de MS) del revestimiento	рН	Viscosidad Brookfield a 100 rpm y 60°C (mPa.s)
APFA1	15	5,2	31
APFR1	14	7,1	44
APF1	15	7,0	70
AMFA1	15	5,3	95
APFC1	15	7,1	28
AMFC1	14	7,1	48
APFA2	15	5,5	31
APFR2	14	7,0	42
APF2	15	7,1	68
AMFA2	15	5,5	93

El gramaje del papel que sirve de soporte para el revestimiento es de 90 g/m<sup>2</sup>.

El depósito, de 4 g/m² aproximadamente (en materias secas) para dos caras, se realiza con la ayuda de una encoladora ("Size-Press") de laboratorio.

Se registra, en los diferentes papeles pulidos obtenidos, la capacidad de toma de agua por la medición denominada de "collage Cobb", así como los niveles de rendimientos alcanzados según diversos ensayos, conocidos por el experto en la técnica, bajo los nombres de "Scott-Bond" (cohesión interna), "Porosidad Bendtsen" (porosidad al aire), "Alisado Bendtsen" o rigidez "KODAK".

20

	Cobb (g/m <sup>2</sup> ) 60		Porosidad Bendtsen	Alisado Bendtsen (mililitros/minuto)	
	CF	СТ	(mililitros/minuto)	CF	СТ
Papel no pulido	18,6	18,7	550	570	488
APF1	24,8	27,5	172	740	710
APFA1	22,5	25,1	174	730	680
AMFA1	27,1	27,5	230	808	667
APFC1	24,5	26,2	260	1140	1520
AMFC1	27,3	28,5	254	690	660
APFR1	21,3	22,4	238	780	640
APF2	26,7	27,8	168	780	700
APFA2	23,9	25,4	220	770	820
AMFA2	26,3	28,0	257	792	608
APFR2	23,9	24,6	260	720	650
APFC2	25,0	25,6	260	870	710
AMFC2	26,6	26,6	292	660	650

A tratamientos de fluidificación y de acetilación similares, el almidón de guisante permite acceder a un papel más cerrado al agua (Cobb) y al aire (porosidad) que el obtenido con almidón de maíz.

Frente al encolado Cobb, al producto reticulado no carece tampoco de interés.

	Scott-Bond (J/m <sup>2</sup> )	Rigidez (mN.m)	
		SM	ST
Papel no pulido	223	0,42	0,16
APF1	269	0,55	0,25
APFA1	357	0,49	0,22
AMFA1	216	0,50	0,23
APFC1	233	0,48	0,22
AMFC1	243	0,48	0,23
APFR1	219	0,50	0,25
APF2	238	0,51	0,27
APFA2	222	0,53	0,23
AMFA2	231	0,54	0,23
APFC2	243	0,42	0,23
AMFC2	245	0,52	0,21
APFR2	281	0,48	0,23

Se constata, en particular en la comparación APFA - AMFA, un aumento muy sensible de la cohesión interna, aumento ya visible en un almidón de guisante sólo fluidificado, mejoras a las que el blanqueante óptico parece perjudicar.

A la inversa, el almidón de guisante reticulado se comporta bien en este caso.

Asimismo, esta tabla enseña que, a pesar de una estabilidad de pegamento menor, puede ser posible satisfacerse, en estas bases comparativas, de un tratamiento de fluidificación del almidón de guisante para unas características muy convenientes.

#### Ejemplo 4:

Unos papeles revestidos según las condiciones del ejemplo 3 son sometidos a unas mediciones relativas a las propiedades ópticas tales como, en particular, la opacidad y el brillo.

Los valores siguientes son registrados:

	Opacidad (%)		Brillo 75° (%)	
	CF	СТ	CF	СТ
Papel no pulido	93,9	93,5	10,1	8,7
APF1	93,1	93,4	10,4	9,0
APFA1	92,4	92,9	11,3	9,1
AMFA1	92,3	91,7	10,7	9,1
APFR1	93,9	93,7	11,4	8,8
APF2	93,9	93,0	10,4	9,0
APFA2	93,8	93,9	11,3	8,8
AMFA2	91,8	92,1	10,8	8,7
APFR2	93,9	93,9	10,7	8,9

En términos de opacidad, el almidón de guisante, sea cual sea la modificación sufrida, tiende a un comportamiento mejor que el del almidón de maíz, ya sea en presencia de blanqueante óptico o no.

15 En referencia a la medición del brillo, no se constata ninguna diferencia significativa.

#### Ejemplo 5:

25

Los papeles revestidos obtenidos en el ejemplo 3 están también sometidos a unas apreciaciones relativas a su aptitud a la impresión.

Para ello, según un primer procedimiento denominado "negro porométrico" se mide la densidad óptica de una mancha de tinta dejada después del contacto de la tinta con el papel durante 120 segundos, siendo todas las condiciones iguales por otra parte.

Según otro procedimiento, se realizan unas copias de una forma de ensayo sobre una impresora Helwlett-Packard HP Deskjet 560 C, y se aplica en una apreciación visual, comparativa, por anotación (de 1 a 10) que se producen esencialmente sobre la nitidez de los trazos y la calidad de su yuxtaposición, la claridad de los caracteres o los desbordamientos de color.

En un tercer paso, sufren el ensayo IGT, tinta 3808, a 7 m.s<sup>-1</sup>.

Se redacta el balance siguiente:

	Negro porométrico 120 segundos		Impresión de chorro de tinta		Ensayo IGT Tinta 38087 m.s-1
	CF	СТ	CF	CT	
Papel no pulido	1,54	1,63	5	5	arrancada
APF1	0,94	1,06	7	7	adherida
APFA1	0,98	1,15	8	8	adherida
AMFA1	0,81	1,17	8	8	adherida
APFC1	1,05	1,31	7	8	adherida
AMFC1	1,10	1,36	6	7	CF:3,50
					CT:2,54
APFR1	0,98	1,27	7	7	adherida
APF2	0,84	1,07	8	8	adherida
APFA2	1,03	1,18	7	8	adherida
AMFA2	0,86	1,25	8	8	adherida
APFC2	1,11	1,36	7	8	adherida
AMFC2	1,07	1,36	7	8	CF: desfibrado
					CT :2,87
APFR2	1,00	1,27	8	8	adherida

Los almidones fluidificados catiónicos aportan una excelente densidad óptica, ya se trate de almidón de maíz o de almidón de guisante, pero este último se acomoda bien con la presencia de un blanqueante óptico.

En este plano de la densidad, la comparación directa almidón de guisante - almidón de maíz, después de la fluidificación y acetilación, parece ser ventajoso para el primero, en tanto que aparecen, para el segundo, unas variaciones sensibles entre el lado de la tela y el lado del fieltro.

Las aptitudes para la impresión por chorro de tinta son perfectamente comparables.

#### REIVINDICACIONES

- 1. Utilización de un almidón, derivado de leguminosas, que ha sufrido al menos una transformación que pretende esencialmente la reducción de la masa molecular por hidrólisis ácida, alcalina y/o enzimática, incluso por oxidación o termo-oxidación, presentando dicho almidón:
  - una riqueza en almidón superior al 95% (seco/seco),

5

- una cantidad de materias coloidales y de residuos fibrosos inferior al 1% (seco/seco),
- una cantidad de proteínas inferior al 1% (seco/seco), y
- una riqueza en amilosa comprendida entre el 30 y el 60%,

para el acabado de un papel o de un cartón plano por pulido, pulido pigmentado y/o recubrimiento.

- 10 2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque el almidón derivado de leguminosas ha sufrido además al menos un tratamiento de estabilización por modificación guímica.
  - 3. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el almidón es un almidón de guisante.
- 4. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el contenido en proteínas es inferior al 0,5% (seco/seco).
  - 5. Utilización según la reivindicación 4, caracterizada porque el contenido en proteínas está comprendido entre el 0,1 y el 0,35% (seco/seco).
  - 6. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizada porque un tratamiento de estabilización por modificación química es un tratamiento por oxidación, esterificación, eterificación o reticulación.
- 7. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, caracterizada porque la riqueza en almidón del almidón de leguminosas es superior al 98% (seco/seco).
  - 8. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el almidón de leguminosas presenta una fluidez en agua (WF) comprendida entre 70 y 90.