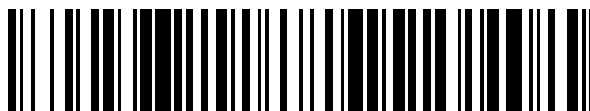


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 040**

51 Int. Cl.:

C08B 31/12 (2006.01)

C09J 103/08 (2006.01)

C08L 3/08 (2006.01)

D21H 17/29 (2006.01)

C02F 1/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2004 E 04742699 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 1622944**

54 Título: **Procedimiento de cationización de almidones procedentes de leguminosas, almidones catiónicos así obtenidos y sus aplicaciones**

30 Prioridad:

12.05.2003 FR 0305714

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

09.12.2013

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)
62136 Lestrem , FR**

72 Inventor/es:

**LADRET, MARIKA;
DOBROGOSZCZ, EDMOND;
GOMBERT, HERVÉ y
SABRE, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 433 040 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de cationización de almidones procedentes de leguminosas, almidones catiónicos así obtenidos y sus aplicaciones

- 5 La presente invención tiene por objeto un procedimiento de cationización de un almidón de leguminosas, en ausencia de cualquier disolvente orgánico.
- Se refiere también a los almidones catiónicos procedentes de leguminosas obtenidos según dicho procedimiento, constituyendo la mayoría de ellos nuevos productos industriales.
- 10 La presente invención se refiere asimismo a las utilizaciones de dichos almidones catiónicos procedentes de leguminosas, en particular en la industria papelera, en la parte conocida por el experto en la técnica, como la parte húmeda de la máquina de papel.
- Se refiere finalmente al papel o al cartón plano obtenido por la aplicación de estos almidones catiónicos.
- 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 y el altramuz.
- 15 Por «almidón de leguminosas», en el sentido de la invención, se entiende los almidones extraídos de leguminosas, en particular del guisante, que presentan una riqueza en almidón elevada, en particular superior al 90% (seco/seco), combinada con un contenido en materias coloidales y en residuos fibrosos generalmente bajo, por ejemplo inferior al 1% (seco/seco).
- La riqueza en almidón es preferentemente superior al 95%, más preferentemente superior al 98% (seco/seco).
- 20 Paralelamente, la cantidad de proteínas es baja, es decir inferior al 1%, preferiblemente inferior al 0,5%, y más particularmente, comprendida entre 0,1 y 0,35% (seco/seco).
- La cationización de almidones de cereales o de tubérculos está extremadamente extendida, en particular para la obtención de derivados catiónicos muy útiles en la industria papelera.
- La utilización de almidones catiónicos de maíz es extremadamente corriente.
- 25 En un primer momento, bastaban bajos grados de sustitución, correspondientes a la utilización de almidones catiónicos en circuitos poco cerrados de máquinas de papel.
- Con la aceleración del reciclaje de las aguas y del cierre de dichos circuitos, necesario para responder a la subida de las restricciones y exigencias relacionadas con la calidad del medioambiente, apareció, cada vez más imperiosa, la necesidad de aumentar sensiblemente, incluso muy sensiblemente, los grados de sustitución de estos almidones catiónicos de maíz.
- 30 Gradualmente, durante la evolución así generada, que afecta a la práctica de la fabricación, en su conjunto, de las diferentes calidades de papeles y cartones planos, las insuficiencias de estos derivados catiónicos a base de almidón de maíz se han vuelto más evidentes.
- 35 En primer lugar, la reactividad modesta de los almidones de maíz frente a aminas terciarias y a derivados de amonio cuaternario utilizados conlleva, para grados de sustitución relativamente elevados, bajos rendimientos, difícilmente compatibles, debido a la presencia importante de residuos de reactivos, y desde el punto de vista medioambiental, con la legislación y su creciente rigurosidad.
- La posibilidad ofrecida de realizar la reacción en fase seca no mejora los rendimientos y no disminuyen, de hecho, las cantidades de reactivos residuales generadas.
- 40 Además, durante la utilización, el experto en la técnica está frecuentemente obligado, para una buena eficacia del almidón catiónico de maíz, a retrasar su punto de adición a la suspensión fibrosa para aumentar sensiblemente los tiempos de contacto de dicho almidón con la celulosa antes de la llegada a la caja de entrada de la máquina de papel y la formación de dicho papel.
- 45 Este aumento está tanto más justificado cuanto que la fijación sobre la celulosa se hace difícil debido al circuito cerrado y cuanto que la tasa de reciclaje es alta, estando estos elementos correlacionados con un debilitamiento mecánico de la fibra y con una degradación de su receptividad para el almidón catiónico, en particular en comparación con otras ciertas bases.
- Paralelamente, el almidón de trigo presenta inconvenientes similares.

Mientras tanto se han desarrollado almidones, en particular de maíz híbrido, ya sean ricos en amilosa o en amilopectina. Sus derivados catiónicos dejan subsistir problemas idénticos, además del hecho de su coste generalmente más elevado.

5 La cationización de la fécula de patata es técnicamente más satisfactoria. Los rendimientos de reacción son sensiblemente más elevados y permiten tanto reducir la cantidad de residuos de reacción como aumentar más fácilmente los grados de sustitución.

Sin embargo, un primer inconveniente de su utilización puede residir en que los soles de fécula catiónica de patata exigen una adición a la suspensión fibrosa, a la inversa de los almidones de cereales, lo más próxima posible de la caja de entrada.

10 En otro plano diferente, se constata que los abastecimientos de fécula de patata resultan difíciles, esencialmente debido a los costes de extracción así como a la reglamentación que se les aplica.

Pueden considerarse otras fuentes de almidones, tales como arroz o mandioca. Son todavía, generalmente, bastante poco accesibles y/o de calidad irregular.

Consciente de estos problemas, la sociedad solicitante ya ha buscado, en el pasado, soluciones de interés.

15 En particular, la patente europea EP 0139597 describe aditivos de masa para el papel elaborados a partir de mezclas de al menos un almidón de cereales y de al menos un almidón de tubérculos, catiónicos. De manera sorprendente e inesperada, estos son susceptibles de presentar sinergias, en particular en términos de características físicas y de retención.

20 Sin embargo, está claro que dichas mezclas, ya sean realizadas a partir de almidones sometidos juntos o separadamente a la acción del reactivo catiónico, generan, en la gestión de las materias primas y en la fabricación, dificultades suplementarias.

25 Así, existe una necesidad real de buscar otras fuentes de almidones que puedan ser fácilmente accesibles, fáciles de transformar, en particular en el ámbito de rendimientos de reacción satisfactorios y que presenten, por lo menos, después de la cationización, facultades de fijación rápida, fuerte y sólida sobre la celulosa, ya sea de fuente noble o de recuperación, incluso en el ámbito de circuitos papeleros muy cerrados.

Más allá, por supuesto, la necesidad sigue imperativa, para eventuales fuentes de almidón destinadas a ser funcionalizadas de esta manera, de responder lo mejor posible al conjunto de las especificaciones y a todas las propiedades que el experto en la técnica debe esperar encontrar en los almidones catiónicos.

30 Es así que, en el ámbito mismo de la utilización habitual de los almidones catiónicos en la masa, añadiéndolos a la entrada de la caja de entrada («*head box*») de la máquina de papel o, eventualmente, por introducción en un punto situado más arriba de esta, en una tina de alimentación («*machine chest*») o en una tina de mezclado («*mixing chest*»), incluso en un aparato de reducción a pasta («*pulper*») o en una tina de papel roto («*broke chest*»), un almidón catiónico debe encontrar su justificación para la mejora de al menos un grupo de características de interés relativas a:

35 - una retención satisfactoria, incluso óptima, de las fibras finas y de las cargas, en particular minerales, garante de un equilibrio conveniente del circuito, así como un buen balance, en particular económico de las materias,

- un drenaje rápido del colchón fibroso, en relación directa con la velocidad de la máquina, sus rendimientos y su balance energético,

40 - características mecánicas del papel, de las cuales las principales son las resistencias a la rotura o al estallido, la cohesión interna o incluso la rigidez, la rugosidad o la lisura,

- propiedades ópticas del papel, tales como por ejemplo, la blancura, la opacidad o, eventualmente, el brillo del papel,

45 - aptitud del papel a la impresión, determinada por mediciones de intensidad, de reflexión o de contraste de los colores o por la resistencia al arranque de las fibras de superficie,

- obtención de un grado satisfactorio, denominado encolado del papel, que caracteriza el carácter hidrófobo, estimado por unos ensayos generalmente sencillos como el encolado Cobb o el encolado con tintas.

Sobre este último punto, el agente de encolado utilizado sigue siendo el factor preponderante de la calidad del encolado del papel, ya se trate, en general, de un agente reactivo con la celulosa o no.

La eficacia de dicho agente de encolado es sin embargo particularmente tributaria de la calidad de la composición generalmente comercializada en forma de dispersión, de su mantenimiento en el tiempo, así como de la estabilidad y de la eficacia de la emulsión tal como se añade a la suspensión fibrosa.

5 En este ámbito, los almidones catiónicos, habitualmente utilizados como coloides protectores en dichas dispersiones y emulsiones, influyen de modo importante en sus propiedades.

En un orden de ideas bastante próximas, los almidones catiónicos pueden también ser asociados, por ejemplo, a blanqueantes ópticos o a colorantes para mejorar su eficacia y rendimiento, a polímeros sintéticos, tales como poliacrilamidas o polivinilaminas, en particular en el ámbito del desarrollo de sinergias interesantes.

10 En otros contextos, en particular también papeleros, almidones catiónicos, eventualmente hidrolizados y que pueden presentar por tanto masas moleculares medias en peso relativamente reducidas, grados de sustitución (o porcentajes de nitrógeno) generalmente de medios a elevados, en forma de composiciones sólidas, líquidas o pastosas, por ejemplo, en forma de un polvo que fluye libremente, de una emulsión o de una solución coloidal, han llegado a ser de uso corriente como aditivo secundario de papeleras o como aditivo de tratamiento de aguas industriales.

15 Por «aditivo secundario de papelería» en el sentido de la presente invención, se entiende cualquier aditivo diferente de un aditivo principal de masa clásico, útil como agente de reducción de las sustancias interferentes, en particular de naturaleza aniónica, contenidas en los circuitos de agua y/o retenidas en los equipos de los procedimientos papeleros.

20 Por «aditivo de tratamiento de aguas industriales» en el sentido de la presente invención, se entiende principalmente cualquier composición útil, en particular, como agente de clarificación y/o de purificación de aguas procedentes de actividades humanas o industriales, o destinadas a dichas actividades, tales como, por ejemplo, aguas destinadas a la alimentación humana o animal, vertidos de industrias textiles y de cuero, de papel y de cartón, de extracción de minerales, de industrias agroalimentarias y de mataderos.

25 Comparativamente con diversas fuentes de materias amiláceas constituidas por cereales y tubérculos, las constituidas por almidones de leguminosas, en particular de guisante, son susceptibles de responder a los imperativos esenciales y pueden ser consideradas como fácilmente accesibles, en buenas condiciones, en particular económicas.

Los trabajos relativos a la cationización de almidones procedentes de leguminosas, realizados hasta ahora, que conozca la sociedad solicitante, son reducidos.

30 La solicitud de patente internacional WO 97/10385 describe, en su ejemplo 4, la utilización de una harina de guisante triturada, tratada por α -amilasa, que corresponde a una cantidad en proteína declarada del 10 al 15%.

La patente europea EP 0620121 describe la utilización muy particular de almidón de guisante en papeles autocopiantes sin carbono.

35 En el mismo campo de aplicación muy específico, las patentes de EE.UU. 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 estado granular. Está eventualmente reticulado para garantizar este estado pero, en cualquier caso, no es necesario recurrir a almidones catiónicos.

40 La solicitud de patente internacional WO 96/09327 describe un procedimiento de cationización susceptible de concernir, entre otras materias amiláceas y en particular almidones céreos o «waxy» de maíz, al almidón de guisante utilizando como medio de reacción una mezcla de agua y de disolvente miscible en agua, preferiblemente un alcohol, en particular etanol, que interviene en proporciones importantes, preferiblemente comprendidas entre el 35 y el 75% del total de agua y alcohol.

45 En el documento citado, el uso de un sistema binario agua/disolvente orgánico, solo reivindicado, se justifica por la propensión que pueden tener ciertos almidones a gelatinizar, al menos parcialmente, durante una modificación en un medio totalmente acuoso.

Tal gelatinización, incluso parcial, es efectivamente inaceptable, en particular por razones evocadas en el documento, de aptitud a la filtración y/o a la centrifugación. Dicha gelatinización se revela aquí muy claramente para el almidón waxy de maíz, denominado céreo, limitada pero real con el almidón de guisante.

50 El experto en la técnica se asegura, más habitualmente, la ausencia de hinchamiento del almidón en el medio de reacción alcalino, añadiendo a dicho medio sales tales como cloruro o sulfato de sodio.

Esta solicitud de patente preconiza, en su lugar, con el pretexto de la necesidad de recuperación del inhibidor de hinchamiento, el uso obligatorio de un disolvente orgánico y reivindica, por lo tanto, sólo sistemas que lo asocien al agua.

5 La cationización en fase seca es asimismo rechazada debido a la heterogeneidad que se declara inscrita por el hecho de una transformación reputada limitada en la superficie de los gránulos.

De manera más general, se comprende con la lectura del documento que no es fácil conferir un carácter catiónico a un almidón de guisante, según los procedimientos sencillos y clásicos en medio seco, semisecho o acuoso.

Se comprende, en particular, que es difícil conseguir, en medio acuoso, un grado de sustitución tan bajo como 0,034.

10 Se comprende también que, en el ámbito de la reacción en medio hidroalcohólico, y esto es un inconveniente importante para su práctica, no es fácil obtener un grado de sustitución elevado.

15 El artículo titulado «*Functional Properties of Cationic Pea Starch*», extraído de «*Proceedings of an International Conference: Starch Structure and Functionality*» - 1997, páginas 36 a 41, procedente de la Universidad de SASKATCHEWAN confirma, si fuera necesario, esta dificultad presentando sólo grados de sustitución (G.S.) de 0,02, 0,04 y 0,06, es decir respectivamente porcentajes de nitrógeno próximos al 0,15%, 0,3% y 0,45%, los cuales constituyen niveles de transformación bajos, en particular frente a la densidad catiónica que el almidón debe hoy en día manifestar para ser eficaz en el ámbito de la gestión de circuitos muy cerrados y/o de celulosa fuertemente reciclada.

20 La solicitud de patente internacional WO 01/96403 describe un procedimiento de cationización de almidón que tiene una riqueza media en amilosa del 20%, y más particularmente almidones catiónicos de patata, que permiten niveles de transformación más importantes con contenidos de nitrógeno entre 0,5% y 1,05% (Ejemplos 1 u 8).

25 El documento de C. Yook *et al.*, «*Effects of Cationization on Functional Properties of Pea and Corn Starches*», Starch-Starke, vol. 46, nº 10, 1994, páginas 393-399, tiene por objetivo determinar los efectos producidos por la cationización de almidones de guisantes en comparación con almidones de maíz. En el ámbito de estos ensayos cuya reacción de cationización se realiza en solución, los porcentajes de nitrógeno continúan sin embargo bajos y no superan el 0,5%.

30 Es por tanto mérito de la sociedad solicitante haber podido determinar que era muy posible llevar a cabo una reacción que pretende funcionalizar un almidón de guisante para hacerlo catiónico, ya sea en fase seca, semisecha o acuosa, y en particular alcanzar grados de sustitución (o porcentajes de nitrógeno) muy superiores a los valores anteriormente mostrados, sin que haya el menor riesgo de una gelatinización, incluso parcial.

35 El procedimiento según la presente invención consiste en un procedimiento de cationización en fase seca de un almidón procedente de leguminosas, que consiste en la reacción del almidón, en forma granular o gelatinizada, con un reactivo catiónico, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo sólo en presencia de agua, y en ausencia total de cualquier otro componente disolvente, en condiciones tales que la relación R de la cantidad de agua a la cantidad de almidón procedente de leguminosas esté comprendida entre 1/500 y 1/5.

40 Por «cantidad de almidón procedente de leguminosas» se entiende el peso de almidón procedente de leguminosas inicialmente utilizado para la reacción de cationización, en particular antes de cualquier etapa eventual de puesta en suspensión o de gelatinización. Este peso comprende el peso de agua intrínsecamente contenido en este almidón inicial. Este peso de agua representa menos del 20%, generalmente del 5 al 18% y más frecuentemente del 10 al 15% del peso de almidón inicial utilizado.

45 Por «cantidad de agua» se entiende el peso de toda el agua añadida al almidón inicial para la cationización de este, sin tener en cuenta el agua intrínsecamente contenida en dicho almidón. Esta agua puede ser añadida según múltiples variantes, de una o varias veces, de manera concomitante o no, a uno cualquiera de los otros componentes del medio de reacción resultante. Esta cantidad de agua comprende el agua eventualmente utilizada para:

- preparar una lechada o un engrudo de almidón a partir del almidón inicial procedente de leguminosas,
- diluir el reactivo catiónico, el agente alcalino y/o cualquier otro producto utilizado para la reacción de cationización.

50 De manera ventajosa, en el procedimiento de cationización de la presente invención, la reacción del almidón con un reactivo catiónico se realiza en presencia de un agente alcalino.

Preferentemente, la reacción del almidón con un reactivo catiónico del procedimiento de cationización de la invención se realiza a un pH igual o superior a 8, preferiblemente superior a 10.

El procedimiento según la invención está ventajosamente caracterizado por que el reactivo catiónico es una amina terciaria o una sal de amonio cuaternario.

El procedimiento según la invención permite preparar un almidón catiónico, procedente de leguminosas, caracterizado por que presenta un porcentaje de nitrógeno comprendido entre 0,5 y 1,5%.

5 Teniendo en cuenta lo que se ha dicho anteriormente, la sociedad solicitante considera por otro lado que un almidón procedente de leguminosas catiónicas que presenta un porcentaje de nitrógeno comprendido entre 0,5 y 1,5%, constituye un nuevo producto industrial.

10 Dicho almidón, y más generalmente cualquier almidón catiónico procedente de leguminosas según la presente invención, es en particular útil, en su forma soluble, como aditivo en la preparación de composiciones de agentes de encolado utilizadas en la industria papelera, reactivos con la celulosa, tales como anhídridos de ácidos alquencil-succínicos (ASA) y dímeros de alquilceteno (AKD), o no.

Se puede preconizar, siempre en forma soluble, en la preparación de composiciones que contienen blanqueantes ópticos, colorantes y/o polímeros sintéticos, en particular poli(acrilamidas o polivinilaminas).

15 Se añade asimismo útilmente en forma de engrudo diluido o pulverizado como aditivo en la parte húmeda de una máquina de papel, solo o en asociación con otros agentes, en particular almidones aniónicos como se describe, por ejemplo, en la patente europea EP 0282415 o en la solicitud de patente internacional WO 00/75425, depositadas por la sociedad solicitante, como agente de retención de fibras finas y de cargas, en particular minerales, o como agente de drenaje y/o para la mejora de las características físicas de los papeles.

20 Puede también participar en la elaboración de una composición amilácea particular, principalmente acuosa, que contiene al menos un almidón catiónico, procedente de leguminosas, solubilizado, presentando dicho almidón catiónico, preferentemente, una masa molecular media ponderal inferior a 50 millones de daltons, preferentemente inferior a 5 millones de daltons, obtenida por un tratamiento de hidrólisis realizado antes, durante y/o después de su cationización, preferentemente después de su cationización.

25 Dicha composición amilácea, en particular acuosa, así obtenida es entonces útil como agente de reducción de las sustancias interferentes contenidas en los circuitos de agua y/o retenidas en los equipos de procedimientos, en particular de fábricas de papel.

30 Así, el almidón catiónico procedente de leguminosas, en particular de guisante, interesa para cualquier procedimiento de fabricación de papel, caracterizado por que utiliza dicho almidón catiónico (o cualquier composición amilácea que lo contenga) en los circuitos de preparación y/o de parte húmeda de una máquina de papel, en particular por medio de una composición de encolado, de una composición que contiene al menos un agente seleccionado entre blanqueantes ópticos, colorantes y polímeros sintéticos, en particular poli(acrilamidas y polivinilaminas, de una composición útil como agente de reducción de las sustancias interferentes contenidas en los circuitos de agua y/o retenidas en los equipos de procedimientos, en particular de fábricas de papel y/o directamente dentro de la suspensión de pasta celulósica, en forma de un engrudo acuoso diluido, como agente de retención de fibras finas y de cargas, en particular minerales, de drenaje y/o de mejora de las características físicas del papel.

35 Se refiere también a cualquier papel o cartón plano obtenido mediante cualquier procedimiento que utilice, bajo diversos conceptos, un almidón catiónico procedente de leguminosas según la invención (o cualquier composición amilácea que lo contiene) y susceptible de contener dicho almidón catiónico.

40 Se ha observado en particular que, contrariamente a las afirmaciones de la técnica anterior, era posible modificar un almidón de leguminosas, en particular de guisante, mediante una reacción catiónica, sea cual sea su origen y, en particular, su contenido en amilosa.

Preferentemente, el contenido en amilosa del almidón de leguminosas es superior al 30%.

45 En efecto, la observación ha mostrado que, en estas condiciones principalmente más particulares, cualquier gelificación, incluso parcial en medio acuoso podía ser evitada, esto incluso en el ámbito de la fijación de un número importante de grupos catiónicos, que corresponden a los grados de sustitución (G.S.) y a porcentajes de nitrógeno elevados.

La reacción de cationización del almidón de leguminosas consiste en introducir un grupo catiónico en el almidón y se realiza por reacción química, condensando un reactivo catiónico con un grupo hidroxilo del almidón.

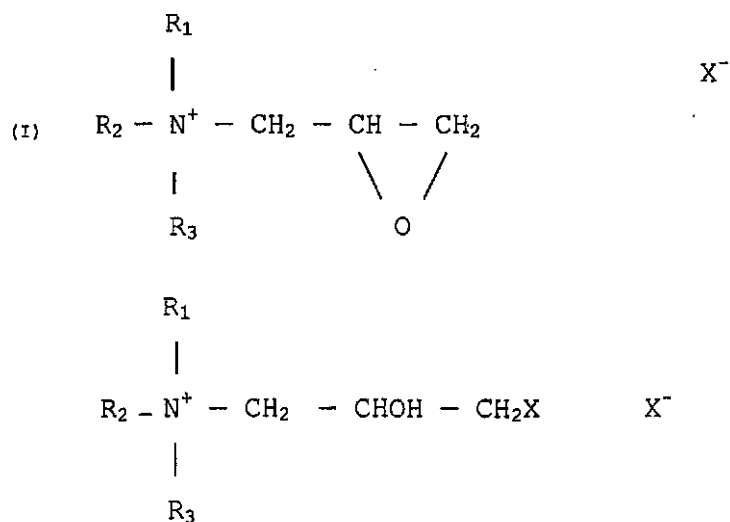
50 La reacción de cationización se puede efectuar de manera en sí conocida, con ayuda de reactivos catiónicos, tales como los descritos por ejemplo en «*Starch Chemistry and Technology*» - Vol. II - capítulo XVI - R.L. WHISTLER y E.F. PASCHALL - Academic Press (1967).

La reacción se puede llevar a cabo en fase acuosa, presentándose el almidón, generalmente, en forma granular o gelatinizada, siendo las condiciones de temperatura, de tiempo y de catálisis bien conocidas por el experto en la técnica.

De manera paralela, la reacción se puede llevar a cabo en fase seca, bajo las mismas formas, granular o gelatinizada.

Preferentemente, la reacción de cationización se efectúa con un almidón en forma granular, en medio alcalino y con reactivos nitrogenados a base de aminas terciarias o sales de amonio cuaternario.

- 5 Según un modo de realización ventajoso, el reactivo catiónico está en forma epoxi o en forma de cloro que responden respectivamente a las fórmulas siguientes:



- 10 que corresponden a derivados terciarios o cuaternarios según que uno de los sustituyentes del átomo de nitrógeno sea un hidrógeno o no, siendo dichos sustituyentes, en la medida en la que no son un átomo de hidrógeno, preferiblemente idénticos y seleccionados entre radicales metilo o etilo, en donde X es Cl, Br o I, y donde X⁻ es Cl⁻, Br⁻ o I⁻.

- 15 El reactivo catiónico corresponde a una de las dos fórmulas reproducidas anteriormente en las que R₁, R₂ y R₃ son, además, preferiblemente idénticos y seleccionados entre radicales metilo y etilo, pudiendo ser uno de los sustituyentes R₁, R₂ o R₃ un átomo de hidrógeno.

- 20 Entre estos reactivos, se prefiere utilizar hidroclouros de 2-dialquilaminocloretano, tales como hidrocloruro de 2-dietilaminocloretano o halogenuros de glicidil-trimetilamonio y sus halohidrinás, tales como cloruro de N-(3-cloro-2-hidroxipropil)-trimetilamonio, prefiriéndose este último reactivo. Los porcentajes de reactivos utilizados se seleccionan entonces de tal manera que los almidones catiónicos resultantes presenten el porcentaje de nitrógeno deseado.

- Los almidones catiónicos procedentes de leguminosas así obtenidos presentan buenas aptitudes para la disolución mediante cualquier medio térmico o termomecánico, continuo o discontinuo, en particular con vapor vivo y/o químico, en particular mediante un agente alcalino.

- 25 Se prefieren, más particularmente, almidones catiónicos procedentes de leguminosas, en particular de guisante, cuyo contenido en amilosa está comprendido entre 30 y 60%.

- En estas condiciones, las soluciones se preparan fácilmente y presentan después propiedades reológicas muy satisfactorias. El comportamiento frente a la retrogradación, en particular, es notable.

- 30 No se excluyen no obstante los almidones catiónicos procedentes de leguminosas cuyo contenido en amilosa sea más elevado que 60%. Las condiciones de preparación de las soluciones serán sólo un poco más vigorosas, sin ser inaceptables.

- 35 Más precisamente, y respecto a consideraciones relativas a los porcentajes de amilosa y a los grados de sustitución, se puede sugerir, por ejemplo, teniendo en cuenta facilidades de abastecimiento de almidones de leguminosas, en particular de guisante, asociar preferiblemente un porcentaje de amilosa elevado, factor de aumento del punto de gelatinización, en particular en condiciones alcalinas, y un grado de sustitución (G.S.) elevado, factor que participa en su disminución.

A la inversa, es posible considerar y privilegiar un G.S. relativamente bajo para un porcentaje de amilosa bajo.

Tales consideraciones son, por otro lado, combinadas con otras posibilidades ofrecidas por la toma en cuenta de almidones modificados, en particular previamente, tales como almidones procedentes de leguminosas, en particular de guisante, hidrolizados, oxidados, esterificados, eterificados, reticulados, aptos para sustituir ventajosamente a los almidones naturales para la cationización.

5 En este ámbito, en particular, los productos catiónicos conformes a la invención u obtenidos según el procedimiento de la invención pueden ser almidones anfóteros, es decir almidones que pueden presentar, además de los grupos catiónicos que son el objeto principal de la invención, grupos aniónicos, en particular grupos fosfatados, naturales y/o añadidos, sulfonados, carboximetilados, sulfatados, succinilados, en particular sulfo-succinilados, como los preconizados, en particular, en la patente europea EP 282415, a nombre de la sociedad solicitante.

10 Es también posible fijar, ventajosamente, grupos aniónicos hidrófobos, en particular por esterificación por un anhídrido de ácido dicarboxílico, en particular ramificado, como se describe en la patente europea EP 742316, o modificado por n-alquenil-succinilación, en particular por n-octenil-succinilación o n-dodecil-succinilación, como se describe en la patente europea EP 786476, ambas a nombre de la sociedad solicitante.

15 Más particularmente también, la reticulación, por cualquier medio conocido por el experto en la técnica, es un parámetro de elección para asegurar la realización de la reacción de cationización sin ningún riesgo de gelatinización o incluso de manifestación más limitada pero eventualmente nefasta, tal como un simple hinchamiento del almidón.

20 La sociedad solicitante considera por otra parte que los almidones de leguminosas catiónicos según la presente invención, y que además están reticulados, constituyen igualmente nuevos productos industriales, particularmente de interés en el campo papelero.

La etapa de reticulación se puede realizar anterior, simultánea y/o posteriormente a la etapa de cationización.

25 Con la utilización de almidones catiónicos según la invención en una máquina de papel, en las condiciones habituales de adición de un engrudo diluido, bien en un punto próximo de la caja de entrada, pero también por incorporación más arriba del circuito o por pulverización, solos o en asociación con otros agentes, en particular almidones aniónicos como se describen, por ejemplo, en la patente europea EP 0282415 o en la solicitud de patente internacional WO 00/75425, depositadas por la sociedad solicitante, se nota una buena retención de las fibras finas y de las cargas, en particular minerales, combinada con un buen drenaje traducido en particular por velocidades rentables de la máquina.

30 Las características físicas tradicionales, tales como las resistencias a la rotura (LR), al estallido (índice de Müllen), al desgarramiento o la rigidez son, sin otra variación, susceptibles de satisfacer al experto en la técnica, en particular, comparativamente a otros almidones catiónicos de cereales o de tubérculos.

Este es también el caso para las propiedades ópticas como, por ejemplo, la blancura, la opacidad, para las propiedades de superficie, tales como la lisura o la rugosidad, y para las aptitudes denominadas de imprimibilidad.

35 Las cantidades de almidón catiónico según la invención, introducidas en los circuitos de preparación y/o de la parte húmeda de una máquina de papel, bien dentro de la suspensión de pasta celulósica, en forma de un engrudo acuoso diluido, como agente de retención de fibras finas y de cargas, en particular minerales, de drenaje y/o de mejora de las características físicas del papel, están determinadas en función de las características buscadas o privilegiadas por el experto en la técnica respecto, en particular, a la pasta celulósica utilizada, al medio acuoso y a su entorno.

40 Dichas cantidades son equivalentes, para un mismo grado de sustitución, a las cantidades utilizadas de almidones catiónicos procedentes de cereales o de tubérculos.

45 Para ello, la sociedad solicitante subraya que los almidones catiónicos de leguminosas según la invención, reticulados o no, pueden, si se desea, estar asociados a almidones procedentes de cereales y/o de tubérculos, en particular a almidones catiónicos, reticulados o no, procedentes de cereales y/o de tubérculos destinados al campo papelero.

Esta asociación se puede hacer en particular por medio de composiciones amiláceas que consisten en mezclas que se presentan en cualquier forma (sólidas, pastosas o líquidas) y que asocian, en cualquier proporción, al menos un almidón catiónico procedente de leguminosas según la invención y al menos un almidón preferentemente catiónico procedente de cereal o de tubérculo.

50 Asimismo, el almidón catiónico procedente de leguminosas conforme a la invención se puede asociar a un almidón aniónico, siendo dicho almidón aniónico procedente de cereales, de tubérculos y/o de leguminosas.

Esta asociación puede revestir la forma descrita en la patente europea EP 282415 por la cual se introduce en la composición fibrosa, en dos o más puntos de la instalación papelera, separadamente el uno del otro, dicho almidón catiónico por un lado, y dicho almidón aniónico por otro.

Dicha asociación se expresa también, ventajosamente, por nuevas composiciones amiláceas que contienen al menos un almidón catiónico procedente de leguminosas conforme a la invención y al menos un almidón aniónico, procediendo dicho almidón aniónico preferentemente de cereales, de tubérculos y/o de leguminosas.

5 Tales asociaciones, que corresponden en particular a las descritas en la patente francesa FR 2.794.479, a nombre de la sociedad solicitante, presentan sin embargo, con respecto a las composiciones que se describen allí, ventajas sensibles como aparecen en los Ejemplos 11, 12 y 15.

El ejemplo 11 muestra el interés de composiciones que comprenden 75% de un almidón catiónico de guisante, en particular reticulado, y 25% de un almidón aniónico, en particular en términos de drenaje y de características físicas.

10 El ejemplo 12 pone de manifiesto las excelentes propiedades presentadas por una composición que comprende un almidón catiónico de guisante y un almidón aniónico de guisante, en proporciones idénticas a las precedentes.

El almidón aniónico de guisante puede ser ventajosamente succinilado o sulfo-succinilado, con un grado de sustitución (G.S.) comprendido entre 0,01 y 1, en particular entre 0,02 y 0,50.

La sociedad solicitante considera, a este propósito, que numerosos almidones aniónicos de leguminosas son nuevos productos. Este es particularmente el caso de los derivados sulfo-succinilados.

15 El ejemplo 15 se incorpora para demostrar que las proporciones pueden variar sensiblemente. Para una relación 55/45, los rendimientos siguen siendo muy satisfactorios.

20 Si la asociación es conforme a la descripción de una u otra de las dos patentes citadas anteriormente, europea EP 282415 o francesa FR 2.794.479, el almidón aniónico puede, además de proceder de diversas fuentes botánicas, contener diversos grupos seleccionados entre grupos fosfatados, naturales y/o añadidos, grupos sulfonados, carboximetilados, sulfatados, succinilados, en particular sulfo-succinilados, así como grupos hidrófobos, en particular ésteres de ácido dicarboxílico, en particular ramificado o n-alquenil-succinilados, en particular n-octenil-succinilados o n-dodecil-succinilados.

Las diferentes amiláceas descritas forman parte integrante de la presente invención.

25 En otro plano, se ha constatado que los almidones catiónicos según la invención se prestan particularmente bien a la realización de emulsiones o dispersiones de agentes de encolado de cualquier tipo, ya sean reactivos con la celulosa como en particular dímeros de ceteno o multímeros de ceteno, anhídridos de ácidos, en particular succínicos, isocianatos orgánicos, o no reactivos como colofanos o sus derivados, ácidos grasos y sus derivados, resinas ácidas, sus ésteres o amidas, ceras y sus derivados, así como diferentes mezclas de agentes.

30 El comportamiento de los almidones catiónicos según la invención para esta utilización es notable, tanto en términos de estabilidad de los engrudos a las concentraciones usadas, de rendimientos a la puesta en emulsión o en dispersión de dichos agentes de encolado, de estabilidad de dichas emulsiones o dispersiones en forma concentrada, aptas para almacenamiento, para algunas de ellas o en forma diluida, apta para la utilización para la gran mayoría.

35 Asimismo, los almidones catiónicos según la invención se prestan particularmente bien a la preparación de composiciones que comprenden al menos un agente seleccionado entre blanqueantes ópticos, colorantes y polímeros sintéticos como, por ejemplo, poli(acrilamidas) y polivinilaminas.

40 En otro contexto, se ha observado que los almidones catiónicos según la invención podían convenir para la realización de composiciones particulares, tales como las designadas en la presente invención, como «aditivo secundario de papelería», útil como agente de reducción de las sustancias interferentes, en particular de naturaleza aniónica, contenidas en los circuitos de agua y/o retenidas en los equipos de los procedimientos papeleros, o como «aditivo de tratamiento de aguas industriales», útil para la clarificación y/o purificación de aguas procedentes de actividades humanas o industriales o destinadas a dichas actividades.

45 El tratamiento de hidrólisis practicado puede consistir ventajosamente en una hidrólisis ácida, en particular por ácido clorhídrico o, más ventajosamente aún, en una hidrólisis enzimática, por al menos una enzima seleccionada en particular entre amilasas, en particular α -amilasas, y transferasas, en particular ciclodextrina-glicosiltransferasas y enzimas de ramificación.

Los diferentes aspectos de la presente invención, relativos a la obtención de almidones catiónicos según la invención, así como a sus comportamientos en la aplicación papelería, se describirán de manera más detallada con la ayuda de los ejemplos, que no son de ninguna manera limitativos.

50 La sociedad solicitante ha observado también que tales almidones catiónicos procedentes de leguminosas, y las diversas composiciones que los contienen, pueden ser válidamente utilizados, por ejemplo, como agentes floculantes, viscosificantes, modificadores de reología, aglomerantes o de encapsulación, en otros campos de aplicación tales como los de industrias químicas, de detergentes, de aglutinantes hidráulicos, de productos de paramento tales como yeso y recubrimientos, de extracción de minerales, de perforación, de etiquetado, de

cosmetología, de pinturas y barnices, de tintas, de composiciones adhesivas en general o de materiales termoplásticos.

Los ejemplos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 no son conformes a la invención.

Ejemplo 1: Cationización en fase de lechada

5 Se dispuso de un almidón de guisante cuyo contenido en amilosa es 36,7% y el contenido en agua intrínseca era aproximadamente 12%. A partir de este almidón inicial, se preparó una lechada acuosa con 35% de materias secas, la cual se llevó a una temperatura de 39°C.

Se añadieron 13,8% de una solución al 50% de cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio, expresando este porcentaje la cantidad de dicha solución referida al almidón inicial.

10 Se llevó después la preparación a medio alcalino por 2,7% de sosa seca con respecto al almidón inicial, añadida en forma de una solución de 35 g/L.

Se obtuvo así un medio de reacción de partida que presentaba una relación R, tal como se ha definido anteriormente, del orden de aproximadamente 2,35/L.

La reacción se mantuvo durante 15 horas.

15 Dicha reacción se detuvo por neutralización con ácido clorhídrico comercial hasta un pH de 7 (+/- 0,5).

Se filtró y después se secó.

Se obtuvo así un almidón catiónico de guisante que presentaba un porcentaje de nitrógeno fijado de 0,43%, que correspondía a un grado de sustitución (G.S.) de 0,052.

Ejemplo 2: Cationización por vía seca

20 Con la ayuda de un mezclador rápido, de marca LODIGE, tipo CB, se mezclaron de la manera más homogénea:

almidón de guisante inicial, tal como se describe en el ejemplo 1,

- 11,04% de una solución al 50% de cloruro de 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio, referido al almidón inicial utilizado, y

- 1,73% de sosa seca con respecto al almidón inicial, en forma de una solución al 50%.

25 La mezcla obtenida ($R = 1/15,7$) se recalentó después hasta aproximadamente 65°C y se mantuvo en un conjunto de maduración durante 6 a 7 horas.

Después de cationización, una solución de ácido cítrico al 50% se pulverizó sobre la mezcla de reacción, a la salida del conjunto de maduración, a razón de 1,2% de dicha solución expresada con respecto a la materia comercial.

30 Se obtuvo entonces un almidón catiónico de guisante que presentaba un porcentaje de nitrógeno fijado de 0,39%, que correspondía a un grado de sustitución (G.S.) de 0,047.

Ejemplo 3:

Se elaboró un almidón catiónico a partir de un almidón de guisante que presentaba una riqueza en amilosa de 36,7% y denominado AP1, para un porcentaje de nitrógeno de 0,44%.

35 Se elaboró un segundo almidón a partir de un almidón de guisante de la misma riqueza en amilosa pero, además, reticulado con 30 partes por millón (30 ppm) de trimetafosfato de sodio, y denominado APR1, para un porcentaje de nitrógeno fijado, idéntico, de 0,44%.

40 Los dos almidones se compararon con cuatro productos, a saber un almidón catiónico de maíz AM1, una mezcla catiónica de almidón de maíz y de fécula de patata 50/50, reticulado AMPR1, dos féculas de patata de cationicidades diferentes FP1 y FP2, que presentaban respectivamente un porcentaje de nitrógeno fijado de 0,63%, 0,55%, 0,37% y 0,65%.

Se prepararon engrudos en un aparato «Jet-Cooker», en continuo, durante 1 minuto a 120°C, y de manera que su materia seca final fuera 2%.

Dichos engrudos, en esta forma, se sometieron a una evaluación reológica en el reómetro «CARRI-MED CSL²500», en geometrías coaxiales 13,83/15 mm, con una rampa de temperatura de 60°C a 5°C en 75 minutos.

45 La frecuencia de sollicitación sinusoidal se fijó en $F = 1$ Hz, la tensión en 20 μ N.m.

El método permite estimar la estabilidad de los engrudos al enfriamiento, evaluando su temperatura de transformación de disolución verdadera en gel, que corresponde a la temperatura de retrogradación, mediante el seguimiento de los módulos, elásticos y viscosos.

	% de nitrógeno	Temperatura de sol/gel
FP1	0,37	inferior a 5°C
FP2	0,65	inferior a 5°C
AP1	0,44	inferior a 5°C
APR1	0,44	inferior a 5°C
AM1	0,63	superior a 60°C

5 De manera particularmente sorprendente e inesperada, debido a su contenido relativamente elevado en amilosa en particular, los engrudos catiónicos de guisante presentan una estabilidad notable al enfriamiento.

En efecto, en forma de engrudos catiónicos de féculas de patata, no se retrogradan en el intervalo de las temperaturas consideradas, de 60 a 5°C.

Ejemplo 4:

10 De nuevo se prepararon engrudos como en el ejemplo 3, es decir en un aparato «Jet-Cooker», para una materia seca final de 2%.

Se utilizó de nuevo el reómetro «CARRI-MED CSL²500» en geometrías coaxiales 13,83/15 mm.

Esta vez, se detuvieron las viscosidades en la curva de subida, respectivamente a 500 s⁻¹ y a 10 s⁻¹ en un ciclo durante el cual el aparato estaba termostatzado a 60°C, y se expresó la relación Rc = curva de viscosidad a 500 s⁻¹/ curva de viscosidad a 10 s⁻¹.

15

Se registraron los valores siguientes:

	Rc
FP1	0,300
FP2	0,386
AP1	0,413
APR1	0,420
AM1	0,157

20

Los valores de Rc elevados permiten prever una buena resistencia al cizallamiento y, en particular, un excelente comportamiento bajo tensiones mecánicas ulteriores. Este es, muy claramente, el caso de los almidones catiónicos de guisante, ya sean reticulados o no, ya que muestran valores sensiblemente más elevados que los obtenidos con los almidones de cereales o de tubérculos.

Ejemplo 5:

Se prepararon engrudos en un aparato «Jet-Cooker», en continuo, durante 1 minuto a 120°C pero la materia seca final es ahora 4%.

25

A partir de cada una de dichos engrudos, se prepararon emulsiones en laboratorio en un aparato «Bol CENCO» a una velocidad de 20.000 revoluciones por minuto (rpm), durante 5 minutos y a 50°C, con un anhídrido de ácido alquenil-succínico de C18, según una relación R1 almidón catiónico/ASA igual a 0,4.

Las emulsiones obtenidas se diluyeron 10 veces con un engrudo del mismo almidón catiónico de manera que, en particular, la relación R2 almidón catiónico/ASA fuera igual a 0,8, y se observó su estabilidad.

30

Después de 24 horas de almacenamiento de dichas emulsiones diluidas a temperatura ambiente, se constató, y de manera perfectamente manifiesta, que las dos preparaciones a base de almidón catiónico de guisante, reticulado o

no, eran estables, mientras que las emulsiones a base de almidón catiónico de maíz o de fécula de patata no lo eran.

Ejemplo 6:

5 Se utilizaron las emulsiones diluidas obtenidas en el ejemplo 5 anterior para el encolado interno de un papel, de un material constituido por 80% de pasta kraft blanqueada y 20% de papeles cuchés rotos a razón de 0,25% seco con respecto a la pasta seca.

La suspensión así obtenida recibió después 30% de carbonato de calcio respecto a la pasta seca, y después 0,6% del mismo almidón catiónico de masa.

Se obtuvieron, para el funcionamiento de la máquina y para el encolado, los valores siguientes:

	% de nitrógeno	Tela de retención (%)	Retención de las cargas (%)	Cobb (g/m ²)
FP1	0,37	87,6	73,9	26
FP2	0,65	87	76,8	24
AP1	0,44	84,8	72,8	26
APR1	0,44	85,2	72,1	27
AM1	0,63	86,6	74	31,4

10

Las mediciones de encolado Cobb muestran que el comportamiento del almidón catiónico de guisante es muy similar desde este punto de vista al de la fécula catiónica de patata y muy superior al del almidón catiónico de maíz.

De manera sintética, si se tiene en cuenta la estabilidad de los engrudos, la estabilidad de las emulsiones, las características de encolado observadas, los almidones catiónicos de guisante revelan unos rendimientos particularmente interesantes desde estos puntos de vista.

15

Ejemplo 7:

Se trata, en este caso, de abordar la influencia de contactos largos cuando los almidones catiónicos se introducen en un punto situado aguas arriba del circuito.

20

Para ello, se retomaron las condiciones de cocción del ejemplo 3 y se compararon directamente los productos AP1 y AMPR1 cuando se introdujeron en una pasta constituida por 52% de pasta resinosa y 48% de pasta hojosa, que había recibido además 61% de papeles rotos expresados con respecto al conjunto de pastas resinosa + hojosa.

La dosis considerada fue 1,2% de almidón catiónico seco respecto al conjunto de la pasta.

El tiempo de contacto entre pasta y almidón catiónico fue 6 minutos, según una secuencia durante la cual los cizallamientos fueron intensos.

25

Se juzgó la resistencia al cizallamiento de los almidones catiónicos y la facultad de mantenimiento de las uniones entre fibras por el ensayo «Scott-Bond» muy conocido por los expertos en la técnica.

	Cohesión interna (Scott-Bond)
1,2% de AMPR1	230 J/m ²
1,2% de AP1	255 J/m ²
Sin almidón catiónico	180 J/m ²

El almidón catiónico de guisante mejoró significativamente la cohesión interna, en particular en comparación con el efecto de una mezcla catiónica de almidón de maíz y de fécula de patata (50/50).

30

Se pudo encontrar en particular una explicación en el ejemplo 4 que expresa la conservación del carácter viscoso del engrudo de almidón catiónico de guisante.

En cualquier hipótesis, este aspecto conjugado con la capacidad de resistencia al cizallamiento, sería susceptible de conducir a una muy buena dispersión del almidón catiónico y reforzar el potencial de uniones entre fibras.

Ejemplo 8:

5 En este nuevo ejemplo, no se conservó más que parcialmente el principio de tiempo de contacto largo, considerando dos puntos de adiciones de almidón catiónico de guisante, uno aguas arriba (0,6%), para un tiempo de contacto de 5 minutos, el otro a la entrada de la caja de entrada (0,3%), en comparación con un almidón catiónico de maíz y, como en el ejemplo 7, a una mezcla catiónica de almidón de maíz y de fécula de patata.

Además, se utilizó almidón catiónico de guisante para la confección de una emulsión con anhídrido de ácido alquenil-succínico, de manera similar a la usada en el ejemplo 5.

Se retomó, sobre estas nuevas bases, la misma composición fibrosa que en el ejemplo 6, así como el mismo porcentaje de cargas (carbonato de calcio).

10 Se recogieron los resultados siguientes:

0,6% + 0,3% de almidón catiónico	Encolado Cobb 60	Cohesión interna
AM1	23	165
AMPR1	22	165
AP1	19	185
APR1	19	180
sin	38	130

El almidón catiónico de guisante añadido en la masa aportó, siendo iguales por otra parte todas las condiciones, en comparación con productos de la técnica anterior, un mejor carácter hidrófobo y aumentó la resistencia del papel a la desestratificación.

15 **Ejemplo 9:**

Se retomaron las composiciones del ejemplo 8. Se procedió, en toda la primera etapa, a mediciones de drenaje de las suspensiones de pasta que habían recibido un engrudo de un almidón catiónico AP1 o APR1, o un engrudo de almidón catiónico FP1 o AMPR1.

0,6% + 0,3% de almidón catiónico	Tiempo de drenaje (en segundos)
FP1	10,6
AMPR1	10,17
AP1	9,93
APR1	7,8

20 El tiempo de drenaje disminuyó sensiblemente con la utilización del almidón catiónico AP1 o APR1, en comparación con los productos catiónicos FP1 o AMPR1.

Este es, muy particularmente, el caso con un almidón catiónico reticulado de guisante (APR1).

Ejemplo 10:

25 A partir del mismo almidón de guisante inicial que el descrito en los ejemplos anteriores, se preparó de acuerdo con la invención, respectivamente:

- un almidón catiónico de guisante que presentaba un porcentaje de nitrógeno de 0,55% y obtenido a partir de una mezcla de reacción cuya relación R estaba ajustada a aproximadamente 2/1,
- un almidón catiónico de guisante que presentaba un porcentaje de nitrógeno de 0,63% y obtenido a partir de una mezcla de reacción cuya relación R estaba ajustada a aproximadamente 1/15.

30 Estos productos se revelaron tan eficientes, o incluso más eficaces en ciertos aspectos, no sólo como los almidones catiónicos de leguminosas descritos en los ejemplos anteriores, sino también como la fécula de patata FP2 antes descrita.

En particular, estos dos productos permitieron obtener:

- emulsiones de agentes de encolado estables y que presentaban, en términos de encolado Cobb, rendimientos que igualaban o superaban los descritos para la fécula de patata FP2 en el Ejemplo 6,
- rendimientos, en términos de encolado Cobb y de cohesión interna, incluso mejorados respecto a los descritos en el Ejemplo 8,
- rendimientos, en términos de drenaje, superiores a los obtenidos por otra parte con dicha fécula FP2.

Este ejemplo muestra no sólo que a partir de ahora es posible preparar almidones catiónicos procedentes de leguminosas que presentan un porcentaje de nitrógeno al menos igual al 0,5%, sino que además tales productos nuevos permiten alcanzar, en el campo papelerero en general y en particular en la preparación de agentes de encolado y/o en la parte húmeda de la máquina de papel, unos rendimientos notables que la técnica anterior no permitía imaginar de ninguna manera.

Ejemplo 11:

En almidones de guisantes naturales, extraídos de un grupo que tenía una riqueza en amilosa de 35,3%, se realizaron diversas reacciones de cationización según el procedimiento denominado por vía seca, expuesto en el Ejemplo 2. Algunos de ellos además se reticularon, posteriormente, con trimetafosfato de sodio (TMPNa).

Se dispuso de tres derivados catiónicos de almidón de guisante:

- ref. 073: 0,67% de nitrógeno,
- ref. 074: 0,68% de nitrógeno - reticulado a 40 ppm (partes por millón) de TMPNa,
- ref. 076: 0,67% de nitrógeno - reticulado a 80 ppm de TMPNa.

Cada uno de ellos fue el objeto, en comparación con HI-CAT[®]1286A, una fécula catiónica de patata comercializada por la sociedad solicitante, de una combinación de 75 partes de almidón catiónico por 25 partes de VECTOR[®]A080, un almidón de maíz de carácter aniónico comercializado por la sociedad solicitante.

Las diversas parejas obtenidas:

- C₁: 75% de HI-CAT[®]1286A + 25% de VECTOR[®]A080,
- C₂: 75% de 073 + 25% de VECTOR[®]A080,
- C₃: 75% de 074 + 25% de VECTOR[®]A080,
- C₄: 75% de 076 + 25% de VECTOR[®]A080,

se compararon después de la mezcla y cocción simultánea de los dos componentes, conforme a la solicitud de patente internacional WO 00/75425. Se utilizó un aparato de cocción en continuo (Jet-Cooker). Los diversos parámetros fueron:

- temperatura de cocción: 120°C,
- tiempo: 1 minuto,
- dureza del agua: 10°TH,
- materias secas: lechada: 10%, final: 2%.

Cada pareja se añadió a una pasta de papeles viejos, a razón de 2%, con el objetivo de mejorar el drenaje de esta pasta calificada como «colmatante» conservando al mismo tiempo las propiedades físicas del papel obtenido.

	Drenaje	Ensayos físicos			
		Gramaje (g/m ²)	Scott-Bond (J/m ²)	Índice de estallido (kPa/g/m ²)	Cenizas a 450°C (%)
C ₁	19,55	124	318	2,50	7,0
C ₂	19,61	123,5	319	2,51	6,6
C ₃	19,93	125,5	312	2,45	6,35

	Drenaje	Ensayos físicos			
		Gramaje (g/m ²)	Scott-Bond (J/m ²)	Índice de estallido (kPa/g/m ²)	Cenizas a 450°C (%)
C ₄	18,49	123	321	2,55	5,8

El objetivo se alcanzó fácilmente con la muestra referenciada 076, es decir la correspondiente al almidón catiónico de guisante que había experimentado la reticulación más fuerte.

Ejemplo 12:

5 En estas observaciones, se realizaron ensayos complementarios en las mismas condiciones de cocción y de adición a una pasta similar a la del ejemplo 11.

Una mezcla (C₅) de almidón catiónico de guisante y de almidón aniónico de guisante (75/25) se comparó con la misma pareja HI-CAT[®]1286A/VECTOR[®]A080.

10 Para ello, se preparó, a partir de un almidón de guisante natural extraído del grupo con 35,3% de amilosa, un derivado sulfocarboxialquilado (ref. A) según las enseñanzas de la patente europea EP 0282415, recurriendo al anhídrido maleico.

La lechada de almidón de guisante con 34% de materias secas (MS) y a 25°C se colocó en un medio ligeramente oxidante y regulado a pH 6,5 con sosa. Recibió 4,7% de fosfato monosódico anhidro (seco/seco).

15 Después, en condiciones de pH regulado a 7,0, se añadió 5,9% (seco/seco) de anhídrido maleico durante un periodo de 3 horas y 30 minutos. Más allá de este tiempo, la acción se prosiguió todavía durante 1 hora.

La lechada se filtró y después se reajustó a 36,5% de MS. Se le añadió 6,3% de sulfato de sodio (seco/seco). El pH se ajustó a 8,0. Se añadió entonces 20% de bisulfito de sodio comercial, contado con respecto al almidón seco y se dejó en contacto durante 10 horas. Finalmente, se filtró y se secó.

20 Se estudiaron dos porcentajes de introducción en la pasta: 2% como anteriormente y 4%, cantidad considerada elevada:

		Drenaje	Ensayos físicos			
			Gramaje (g/m ²)	Scott-Bond (J/m ²)	Índice de estallido (KPa/g/m ²)	Cenizas a 450°C (%)
2%	C1	18,14	124	365	2,66	6,8
	C5	17,35	122,5	332	2,74	6,5
4%	C1	21,93	127	421	3,03	6,9
	C5	19,64	126	416	2,82	6,65

Se confirmaron los rendimientos del drenaje. Esta propiedad se conservó con el porcentaje de almidón elevado.

La cohesión interna y, en particular, el índice de estallido alcanzaron valores muy satisfactorios.

Ejemplo 13:

25 En otro material con 100% de papeles viejos, se procedió a una comparación entre HI-CAT[®]5283A, mezcla catiónica (0,64% de nitrógeno), a base de almidón de cereal y de almidón de tubérculo, comercializado por la sociedad solicitante, por un lado, y los almidones catiónicos de guisante de ref. 073 y ref. 076 por otro lado, añadiéndolos a dicha pasta a un porcentaje de 1%.

Los datos comparados, en la parte húmeda de la máquina, fueron los siguientes:

	Retención total (en %)	Retención de las cargas (en %)	Drenaje (Akribi)
HI-CAT [®] 5283A	83,1	70,4	15,7

ES 2 433 040 T3

	Retención total (en %)	Retención de las cargas (en %)	Drenaje (Akribi)
Ref. 076	82,9	71,9	16,1
Ref. 073	82,7	71,5	15,2

Las diferencias, a este nivel del 1%, fueron pocas.

Las características esenciales se apreciaron en los papeles:

	Gramaje (g/m ²)	Scott-Bond (J/m ²)	Índice de estallido (kPa/g/m ²)	Cenizas a 450°C (%)
HI-CAT [®] 5283A	127,0	265	1,78	8,25
Ref. 076	127,5	290	1,84	8,40
Ref. 073	128,0	287	1,77	8,30

- 5 El almidón catiónico de guisante, en particular reticulado, permite acceder, para condiciones de funcionamiento parecidas, a mejores características físicas.

Ejemplo 14:

Se procedió como en el ejemplo 13, con los mismos productos y la misma pasta, pero a un nivel de introducción sensiblemente más elevado, es decir 3%.

- 10 En la parte húmeda de la máquina, se observó:

	Retención total (en %)	Retención de las cargas (en %)	Drenaje (Akribi)
HI-CAT [®] 5283A	84,0	72,2	19,5
Ref. 076	84,1	73,2	18,1
Ref. 073	84,0	73,0	18,2

Se observó, con los almidones catiónicos de guisante, excepto la tendencia a una mejor retención de las cargas, un mejor drenaje a este porcentaje de introducción elevado.

Características del papel:

	Gramaje (g/m ²)	Scott-Bond (J/m ²)	Índice de estallido (kPa/g/m ²)	Cenizas a 450°C (%)
HI-CAT [®] 5283A	128,0	327	1,80	8,30
Ref. 076	129,0	325	2,00	8,40
Ref. 073	129,5	323	1,90	8,30

15

El porcentaje de introducción elevado (3,5%) fue beneficioso para la resistencia al estallido del papel.

Ejemplo 15:

Se preparó un nuevo almidón catiónico de guisante como se ha definido en el ejemplo 11, es decir ref. 078: 0,8% de nitrógeno - reticulado con 80 ppm de TMPNa.

- 20 A partir de este derivado según la invención y de productos catiónicos de la técnica anterior, se procedió a la preparación de mezclas como se las descritas en el ejemplo 11 pero, esta vez, en una relación correspondiente a 55% de almidón catiónico por 45% de almidón aniónico.

ES 2 433 040 T3

Las diversas parejas obtenidas:

- D₁: 55% de Ref. 078 + 45% de VECTOR[®]A080,
- D₂: 55% de Ref. 078 + 45% de almidón aniónico de guisante sulfo-succinilado, de G.S. 0,052,
- D'₂: 55% de Ref. 078 + 45% de almidón aniónico de guisante succinilado, de G.S. 0,051,
- 5 - D₃: 55% de 074 + 45% de VECTOR[®]AS104 comercializado por la sociedad solicitante,
- D₄: 55% de mezcla catiónica (cereal + tubérculo - 0,73% de nitrógeno) + 45% de VECTOR[®]A080,

se compararon como se expone en el ejemplo 11, después de la cocción simultánea de los dos componentes.

Cada pareja se añadió a la pasta de 100% de papeles viejos de los ejemplos 13 y 14, a razón de 3,5%, y se procedió a los controles y mediciones descritos:

10 Mediciones en la parte húmeda de la máquina:

	Retención total (en %)	Retención de las cargas (en %)	Drenaje (Akribi)
D ₁	83,0	72,1	14,6
D ₂	83,0	71,6	14,0
D' ₂	83,2	72,0	14,1
D ₃	84,5	73,1	18,0
D ₄	82,9	71,5	13,0

15 Si D₃ presentaba unos rendimientos inaceptables de drenaje, las otras mezclas ensayadas tuvieron comportamientos parecidos, en particular D₂ y D'₂ confeccionadas exclusivamente a partir de derivados de almidón de guisante.

Características del papel:

	Gramaje (g/m ²)	Scott-Bond (J/m ²)	Índice de estallido (kPa/g/m ²)	Cenizas a 450°C (%)
D ₁	127,0	300	1,80	8,4
D ₂	126,8	295	1,75	8,2
D' ₂	127,2	300	1,80	8,1
D ₃	127,0	305	1,92	8,5
D ₄	127,3	300	1,67	8,3

La pareja D₁, que asociaba el almidón catiónico de guisante y el almidón aniónico de maíz, confirió propiedades físicas tan interesantes que se aproximaban a un comportamiento notable en la máquina.

20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de cationización en fase seca de un almidón procedente de leguminosas, que consiste en la reacción del almidón procedente de leguminosas, en forma granular o gelatinizada, con un reactivo catiónico, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo sólo en presencia de agua y en ausencia total de cualquier otro compuesto disolvente, en condiciones tales que la relación R entre la cantidad de agua y la cantidad de almidón procedente de leguminosas, está comprendida entre 1/500 y 1/5, entendiéndose que la cantidad de almidón procedente de leguminosas comprende el peso de almidón procedente de leguminosas inicialmente utilizado para la reacción de cationización, así como el peso de agua que se encuentra intrínsecamente contenido, y
- 10 caracterizado por que el almidón catiónico obtenido presenta un porcentaje de nitrógeno comprendido entre 0,5 y 1,5%.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en presencia de un agente alcalino.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo a un pH igual o superior a 8, preferentemente superior a 10.
- 15 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el reactivo catiónico es una amina terciaria o un derivado de amonio cuaternario.
5. Almidón catiónico procedente de leguminosas, caracterizado por que se obtiene mediante la realización del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 20 6. Almidón catiónico procedente de leguminosas, caracterizado por que presenta un porcentaje de nitrógeno comprendido entre 0,5 y 1,5%.
7. Almidón catiónico procedente de leguminosas según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, caracterizado por que está reticulado.
- 25 8. Almidón catiónico procedente de leguminosas según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el almidón es anfótero, seleccionándose cualquier grupo aniónico llevado por dicho almidón preferentemente del grupo que comprende grupos fosfatados, sulfonados, carboximetilados, sulfatados, succinilados, en particular sulfosuccinilados, así como grupos aniónicos hidrófobos, en particular grupos ésteres de ácido dicarboxílico y grupos n-alquenil-succinilados.
- 30 9. Almidón catiónico según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que el almidón catiónico procedente de leguminosas presenta una masa molecular media ponderal inferior a 50 millones de daltons, preferentemente inferior a 5 millones de daltons, obtenida mediante un tratamiento de hidrólisis realizado antes, durante y/o después de su cationización, preferentemente después de su cationización.
- 35 10. Composición amilácea, en particular acuosa, caracterizada por que contiene al menos un almidón catiónico procedente de leguminosas según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9.
11. Composición amilácea según la reivindicación 10, caracterizada por que contiene además al menos un almidón de cereal o de tubérculo, preferentemente catiónico.
12. Composición amilácea según la reivindicación 10, caracterizada por que contiene además al menos un almidón aniónico, preferentemente seleccionado del grupo que comprende almidones aniónicos de cereales, de tubérculos y de leguminosas.
- 40 13. Utilización de un almidón catiónico procedente de leguminosas según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, o de una composición amilácea según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, como aditivo en la preparación de composiciones de agentes de encolado utilizadas en la industria papelera, en la preparación de composiciones que contienen al menos un agente seleccionado entre blanqueantes ópticos, colorantes y polímeros sintéticos, y/o en la parte húmeda de una máquina de papel, como agente de retención, agente de drenaje y/o para mejorar características físicas de los papeles.
- 45 14. Utilización de un almidón catiónico procedente de leguminosas según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, o de una composición amilácea según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, como agente de reducción de las sustancias interferentes contenidas en los circuitos de agua y/o retenidas en los equipos de procedimientos, en particular papeleros.
- 50 15. Utilización de un almidón catiónico procedente de leguminosas o de una composición amilácea según una cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, en un procedimiento de fabricación de papel.