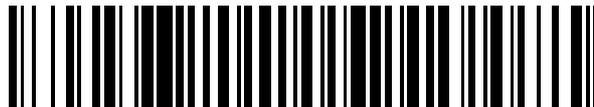


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 253**

51 Int. Cl.:

C08J 7/14 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2011 E 11784996 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014 EP 2640772**

54 Título: **Máquina y procedimiento de tratamiento por injerto cromatogénico de un sustrato hidroxilado**

30 Prioridad:

16.11.2010 FR 1059418

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

18.02.2015

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)**

3, rue Michel-Ange

75016 Paris, FR y

CENTRE TECHNIQUE DU PAPIER (50.0%)

72 Inventor/es:

SAMAIN, DANIEL;

GUERIN, DAVID;

LEMAITRE, ANDRÉ;

LYANNAZ, LAURENT y

GUILLOUTY, JEAN-LUC

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 529 253 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

Máquina y procedimiento de tratamiento por injerto cromatogénico de un sustrato hidroxilado.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una máquina de tratamiento por injerto cromatogénico de un sustrato hidroxilado, y a un procedimiento realizado mediante dicha máquina.

10 **Antecedentes de la invención**

Ya se han propuesto unos procedimientos para formar unas películas que presentan unas propiedades de barrera frente al agua, a las grasas, a los gases y/o al vapor de agua.

15 Unas películas de este tipo son particularmente deseadas en el campo del embalaje, por ejemplo, y en particular del embalaje alimenticio.

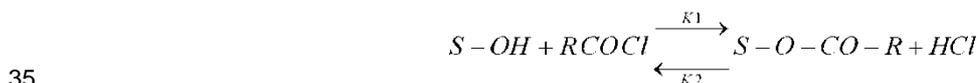
En particular, el documento WO 99/08784 propone injertar unos grupos hidrófobos sobre un soporte que presenta unas funciones hidrófilas.

20 El documento WO 2009/08325 propone más específicamente injertar un ácido graso sobre una película de alcohol polivinílico (PVA), haciéndola así hidrófoba. Dicha película de PVA puede estar adosada a un sustrato al que se desea hacer estanco.

25 Estos dos documentos proponen utilizar un injerto por química cromatogénica.

Contrariamente a la química denominada "clásica", en la que la reacción se debe realizarse en un disolvente capaz de poner en contacto la superficie del sustrato y el reactivo y atrapar el ácido clorhídrico liberado, la química cromatogénica utiliza la tensión de vapor de los reactivos y un flujo gaseoso para hacer difundir el reactivo en el interior del sustrato, lo cual permite prescindir de disolventes.

Una reacción cromatogénica de injerto particularmente interesante consiste típicamente en hacer reaccionar un sustrato S hidroxilado con un cloruro de ácido graso de cadena larga y se puede escribir según la fórmula:



en la que K1 y K2 son respectivamente las constantes de velocidad de asociación y de disociación.

Hasta la fecha, este procedimiento de injerto sólo se ha realizado en laboratorio.

40 Sin embargo, la química cromatogénica presenta unas ventajas en términos de procedimiento, de manera que ahora es deseable concebir un procedimiento de tratamiento en continuo, es decir que pueda ser realizado en un sustrato arrastrado en desplazamiento entre unos rodillos.

45 En efecto, en química cromatogénica, no es necesario ningún disolvente para realizar el contacto entre el sustrato a tratar y el reactivo -por lo tanto no es necesario realizar un aclarado para eliminar el reactivo en exceso.

Por otra parte, el flujo gaseoso empleado en la reacción permite eliminar al mismo tiempo el HCl liberado (lo cual permite evitar tener que atrapararlo) y los reactivos en exceso.

50 Además, se ha demostrado en las publicaciones citadas que se obtenía un efecto de barrera satisfactorio con un bajo porcentaje de injerto, lo cual permite emplear bajas cantidades de reactivos.

55 Sin embargo, para que este tratamiento sea compatible con una aplicación industrial, es necesario resolver un cierto número de problemas.

En primer lugar, es necesario depositar una cantidad controlada de reactivos en la superficie del sustrato a tratar.

60 La cantidad necesaria depende de la naturaleza del sustrato, pero varía en un intervalo de 0,01 a 10 g/m² y de manera más precisa en un intervalo de 0,1 a 2 g/m².

Como la reacción no usa ningún disolvente, se necesita realizar este depósito sobre producto puro.

En segundo lugar, es necesario reducir tanto como sea posible el tiempo de reacción.

En efecto, una velocidad de reacción que corresponde a un tiempo de reacción de un segundo conduce, con una velocidad de desplazamiento de 600 metros/minuto, a un reactor de desarrollo de 10 metros.

5 Por lo tanto, es necesario definir unos parámetros de reacción que permitan aumentar la velocidad de reacción.

Otro problema a resolver para una aplicación industrial es que la liberación de ácido clorhídrico durante la reacción es perjudicial para la cinética y, debido al carácter corrosivo de este gas, es también susceptible de dañar el sustrato.

10

Por lo tanto, es necesario poder eliminar correctamente el HCl liberado.

Otro problema es eliminar, después del injerto, el reactivo residual que no ha reaccionado con el sustrato.

15 En efecto, si el reactivo permanece en contacto con el sustrato una vez bobinado éste, se sigue produciendo una reacción de injerto que libera HCl el cual, al estar atrapado entre dos grosores de sustrato, corre el riesgo de dañar este último.

20 Un objetivo de la invención es por lo tanto concebir una máquina que permita la realización del injerto por cromatogenia a una escala industrial.

Otro objetivo de la invención es optimizar el procedimiento de tratamiento para que sea viable en el plano económico e industrial.

25 **Breve descripción de la invención**

De acuerdo con la invención, se propone una máquina para el tratamiento por injerto cromatogénico de un sustrato en desplazamiento que presenta una cara hidroxilada, que comprende:

- 30
- un devanador para desenrollar el sustrato,
 - un dispositivo de aplicación de un reactivo de injerto en la cara hidroxilada del sustrato, siendo dicho reactivo un cloruro de ácido graso,
 - 35 - un rodillo de calentamiento para el desarrollo de la reacción de injerto en la cara hidroxilada del sustrato, estando dicho rodillo provisto de un sistema de embarrado para aplicar una cara del sustrato contra dicho rodillo de calentamiento,
 - un dispositivo de extracción del ácido clorhídrico producido durante la reacción de injerto,
 - 40 - un dispositivo de aplicación de una lámina de aire sobre la superficie tratada del sustrato para eliminar el reactivo de injerto residual,
 - un dispositivo de rebobinado del sustrato tratado.
- 45

Según una primera forma de realización de dicha máquina, el sistema de embarrado está dispuesto de manera que se aplique la cara hidroxilada del sustrato contra dicho rodillo de calentamiento.

50 Según un modo de realización particularmente ventajoso de dicha máquina, ésta comprende por lo menos dos rodillos de calentamiento sucesivos y unos sistemas de embarrado respectivos para aplicar la cara hidroxilada del sustrato contra dichos rodillos de calentamiento para el desarrollo de la reacción de injerto.

55 Según un modo de realización particular de la invención, en particular en el caso en el que el sustrato no es poroso, la superficie del rodillo de calentamiento está provista de una rugosidad para procurar un entrehierro entre el rodillo y el sustrato.

60 El dispositivo de aplicación de la lámina de aire es preferentemente una boquilla inclinada con un ángulo superior a 30° con respecto a la superficie del sustrato y orientada a contracorriente de la dirección de desplazamiento del sustrato.

Según una segunda forma de realización, dicha máquina comprende un dispositivo de carenado que comprende dicho rodillo de calentamiento, estando el sistema de embarrado entonces dispuesto de manera que se aplica la superficie del sustrato opuesta a la cara hidroxilada contra dicho rodillo de calentamiento.

65 El dispositivo de aplicación de la lámina de aire está entonces ventajosamente dispuesto en la salida del dispositivo de carenado de manera que la lámina de aire barra la cara hidroxilada del sustrato a contracorriente de la dirección

de desplazamiento del sustrato cuando el sustrato está contra el rodillo de calentamiento.

Por otra parte, el dispositivo de extracción está preferentemente dispuesto a la entrada del dispositivo de carenado de manera que aspire los productos transportados por dicha lámina de aire.

5 El dispositivo de aplicación del reactivo de injerto es preferentemente un dispositivo de flexografía o de heliografía, o un dispositivo de depósito por cilindro grabado o rugoso.

10 Otro objeto de la invención se refiere a un procedimiento de tratamiento por injerto cromatogénico de un sustrato en desplazamiento que presenta una cara hidroxilada, que comprende las etapas siguientes:

(a) aplicación, sobre la cara hidroxilada del sustrato, de un reactivo de injerto, siendo dicho reactivo un cloruro de ácido graso,

15 (b) desarrollo de la reacción de injerto, siendo una cara del sustrato aplicada contra un rodillo de calentamiento,

(c) extracción del ácido clorhídrico emitido durante la reacción de injerto cuando el sustrato sale del contacto del rodillo de calentamiento,

20 (d) aplicación de una lámina de aire caliente sobre la cara tratada del sustrato con el fin de evacuar el reactivo de injerto residual,

25 y por que se selecciona el diámetro, la temperatura y la velocidad de rotación del rodillo de calentamiento de manera que la duración de contacto del sustrato con el rodillo de calentamiento sea sustancialmente igual a la duración de la reacción de injerto.

30 Según una primera forma de realización de dicho procedimiento, en particular cuando el sustrato presenta una porosidad elevada o un bajo porcentaje de humedad, se aplica, para el desarrollo de la reacción de injerto, la cara hidroxilada del sustrato contra el rodillo de calentamiento con un entrehierro adecuado para confinar el reactivo de injerto entre el rodillo y el sustrato y para permitir la disipación del ácido clorhídrico emitido durante la reacción de injerto.

Preferentemente, se extrae el ácido clorhídrico cuando el sustrato sale del contacto del rodillo de calentamiento.

35 De manera particularmente ventajosa, la etapa (b) de desarrollo de la reacción se realiza mediante la aplicación de la cara hidroxilada del sustrato contra por lo menos dos rodillos sucesivos y la etapa de extracción del ácido clorhídrico se realiza cuando el sustrato sale del contacto de cada uno de dichos rodillos.

40 La porosidad y/o la rugosidad del sustrato y/o la rugosidad de la superficie del rodillo de calentamiento se seleccionan ventajosamente de manera que se procure entre el sustrato y el rodillo de calentamiento un entrehierro adecuado para contener el ácido clorhídrico emitido por la reacción cromatogénica.

45 Así, dicho entrehierro está, como media, comprendido entre 0 y 100 μm , un entrehierro nulo que corresponde típicamente al caso de un sustrato poroso (el sustrato absorbe entonces la totalidad del ácido clorhídrico liberado), mientras que un entrehierro más importante se selecciona cuando el sustrato no es poroso (estando entonces el volumen necesario para la liberación del ácido clorhídrico procurado por la rugosidad del rodillo de calentamiento).

50 Según una segunda forma de realización del procedimiento, en particular cuando el sustrato es grueso, poco poroso, o que presenta un fuerte porcentaje de humedad, se aplica, para el desarrollo de la reacción de injerto, la cara opuesta a la cara hidroxilada del sustrato contra el rodillo de calentamiento.

55 De manera particularmente ventajosa, se aplica, simultáneamente a la reacción de injerto, la lámina de aire caliente con de manera que barra la cara tratada del sustrato a contracorriente de la dirección de desplazamiento del sustrato.

Preferentemente, se extrae el ácido clorhídrico y el reactivo de injerto residual aguas arriba del rodillo de calentamiento con respecto a la dirección de desplazamiento del sustrato.

60 La temperatura de la lámina de aire caliente es generalmente superior a la temperatura de la cara hidroxilada del sustrato durante la reacción de injerto.

La etapa (a) de aplicación del reactivo sobre la cara hidroxilada del sustrato se realiza preferentemente por flexografía o por heliografía.

65 Según una aplicación preferida de la invención, el sustrato es un material celulósico del cual una cara está recubierta de una película de alcohol polivinílico, y el reactivo de injerto comprende cloruro de ácido esteárico o cloruro de

ácido palmítico.

5 Eventualmente, es posible combinar las dos formas de realización del procedimiento, empleando por lo menos dos rodillos de calentamiento y aplicando, contra por lo menos un rodillo de calentamiento, la cara hidroxilada del sustrato y aplicando contra por lo menos otro rodillo de calentamiento, la cara opuesta a la cara hidroxilada del sustrato contra dicho rodillo de calentamiento.

Breve descripción de los dibujos

10 Otras características y ventajas de la invención destacarán de la descripción detallada siguiente, en referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

- 15 - la figura 1 es una vista esquemática de la estructura de un modo de realización de una máquina de acuerdo con la invención,
- la figura 2 es una vista esquemática de una variante de dicha máquina,
- 20 - la figura 3 es una vista esquemática de otro modo de realización de una máquina de acuerdo con la invención.

20 Se debe observar que, para facilitar la ilustración, los diferentes dispositivos esquematizados en estas figuras no son representativos de la escala real de la máquina.

Descripción detallada de la invención

25 El procedimiento de injerto se aplica de manera general a un sustrato S hidroxilado que se presenta en forma de una bobina de una anchura determinada según la aplicación considerada.

30 El sustrato S es típicamente un sustrato poroso, del cual una cara presenta unas funciones hidrófilas (como se describe en el documento WO 99/08784), que están soportadas o bien por el sustrato en sí, o bien por un recubrimiento de una capa que presenta unas funciones hidrófilas.

35 Según un modo particular de realización de la invención, el sustrato S presenta una cara recubierta de una película polivinílica (PVA), como se describe en el documento WO 2009/083525.

Se hará referencia por lo tanto, en particular, a estos documentos para más detalles en lo que se refiere a la preparación del sustrato hidroxilado, que no es el objeto de la presente invención.

40 Según una aplicación preferida de la invención, el sustrato S es un material celulósico, tal como papel o cartón.

Recordatorio sobre la reacción cromatogénica

El reactivo de injerto se caracteriza por una temperatura de ebullición T_{eb} .

45 La difusión del reactivo de injerto en un sustrato poroso se efectúa bajo la acción de un flujo gaseoso de caudal D y de temperatura T_0 inferior a T_{eb} .

50 La ecuación de Clausius-Clapeyron permite calcular el volumen de gas V_r necesario para eluir completamente el reactivo fuera del sustrato poroso:

$$\ln V_r = d + c \frac{T_{eb}}{T_0} \quad (\text{siendo } c \text{ y } d \text{ unas constantes})$$

Este volumen de gas está relacionado con el tiempo de reacción T_r por la relación $V_r = D \cdot T_r$, de donde:

55
$$\ln T_r = d + c \frac{T_{eb}}{T_0} - \log D$$

Considerando que las reacciones son de orden 1, la ecuación de cinética diferencial C de la ecuación se escribe:

60
$$C = K1\{SOH\} \cdot \{ROCl\} - K2\{SOR\}\{HCl\}$$

Si el ácido clorhídrico se elimina en continuo, el segundo término de la ecuación es nulo y la cinética C depende sólo del primer término.

Por otra parte, se sabe por la ley de Arrhenius que la constante de velocidad C es una función exponencial de la temperatura, que se escribe:

$$K1 = A e^{-\frac{Ea}{RT_0}}$$

en la que Ea es la energía de activación de la reacción y R la constante de los gases perfectos.

Ln C se puede escribir por lo tanto:

$$\ln C = \log \{SOH\} \cdot \{ROCl\} + \log A - Ea/RT_0$$

Es posible así definir un valor de cinética medio Cm que se escribe:

$$\ln Cm = f - Ea/RT_0$$

El rendimiento R de la reacción se puede escribir entonces como la relación entre el grado de avance de la reacción (que es el producto de la velocidad por el tiempo) y la cantidad inicial Q₀ de reactivo depositado:

$$R = Cm \cdot Tr / Q_0$$

es decir:

$$\ln R = \ln Cm + \ln Tr - \ln Q_0$$

Sustituyendo Cm y Tr por sus expresiones definidas anteriormente, se vuelve:

$$\ln R = f - Ea/RT_0 + d + cT_{eb}/T_0 - \ln Q_0 - \ln D$$

que se puede escribir:

$$\ln R = a - Ea/RT_0 + cT_{eb}/T_0 - \ln D$$

en la que a=f+d-Ln Q₀

El rendimiento se escribe por lo tanto:

$$R = \frac{e^{a - Ea/RT_0 + cT_{eb}/T_0}}{D}$$

Esta fórmula pone por lo tanto en evidencia la influencia sobre este rendimiento de la temperatura de ebullición T_{eb} del reactivo, de la temperatura T₀ de la reacción y del caudal D del gas.

Esta influencia se ha puesto en evidencia también experimentalmente, como se relata en los artículos de E. de Paola, J-S. Condoret et D. Samain, Industrial Development of BioGuard, a New Paper Internal Sizing and Waterproofing Process, Specialty and Technical Paper Proceedings, Berlin, 20-21 junio de 2000 y de S. Berlioz, C. Stinga, J. Condoret et D. Samain, Investigation of a Novel Principle of Chemical Grafting for Modification of Cellulose Fibers, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 6, 2008.

Existe por lo tanto, para cada reactivo, un óptimo de la temperatura de reacción, más allá del cual se observa un decrecimiento significativo del rendimiento.

Este descenso del rendimiento no se debe a un descenso de la reactividad, sino al hecho de que una parte del reactivo se pierde por difusión.

Cuando la temperatura aumenta, la influencia de esta pérdida de reactivo se vuelve superior al aumento de la velocidad de reacción inducida por la temperatura.

El caudal tiene también una influencia sobre la difusión del reactivo.

Se observa, por lo tanto, que un simple aumento de la temperatura de reacción no permite alcanzar el objetivo buscado de reducir el tiempo de reacción, ya que conduce a una pérdida de reactivo por difusión.

- 5 La máquina que ha sido desarrollada según la invención, y el procedimiento asociado, permiten limitar la difusión del reactivo alcanzando al mismo tiempo la temperatura de reacción lo más rápidamente posible.

Esta máquina y este procedimiento se describen sucesivamente a continuación.

10 Máquina de tratamiento

Se describe en primer lugar, en referencia a la figura 1, una primera forma de realización de la máquina, desde aguas arriba hacia aguas abajo del procedimiento.

- 15 La máquina comprende, en su parte aguas arriba, un devanador 1 adecuado para recibir una bobina de sustrato S del cual una cara Fh está hidroxilada.

Un dispositivo 3 de depósito del reactivo de injerto está situado aguas abajo del devanador 1.

- 20 Se trata ventajosamente de un dispositivo de flexografía o de heliografía, conocido por el experto en la materia, que permite depositar el reactivo de injerto en estado líquido sobre la superficie hidroxilada Fh del sustrato, en forma de una tinta.

- 25 Es posible controlar precisamente la densidad y la cantidad del reactivo de injerto depositado, mediante un grabado particular del rodillo anilox que se utiliza para aplicar el reactivo.

De manera opcional, un elemento 2 de calentamiento del sustrato está presente entre el devanador 1 y el dispositivo 3.

- 30 Este elemento de calentamiento 2 puede comprender un medio de calentamiento por infrarrojos, por ejemplo.

Puede ser útil para secar el sustrato antes de la reacción y/o para llevar la temperatura del sustrato a una temperatura similar a la del reactivo de injerto.

- 35 Eventualmente, un elemento de calentamiento puede también estar dispuesto aguas abajo del dispositivo 3 de aplicación del reactivo para evitar que el sustrato y el reactivo se enfríen antes de que se inicie el desarrollo de la reacción.

- 40 La máquina comprende asimismo un rodillo de calentamiento 4 cuyo diámetro, temperatura, y velocidad de rotación se seleccionan de tal manera que la duración de contacto del sustrato contra el rodillo corresponda sustancialmente a la duración de la reacción.

- 45 Un sistema de embarrado 5a, 5b asociado al rodillo permite obligar a la cara hidroxilada del sustrato a aplicarse contra el rodillo, sobre la mayor longitud posible. En efecto, como se verá a continuación, es en contacto con el rodillo de calentamiento cuando se desarrolla la reacción de injerto.

Justo aguas abajo del rodillo de calentamiento 4, es decir en el sitio en el que el sustrato S sale del contacto con el rodillo 4, está dispuesto un dispositivo de extracción de gas 6.

- 50 Este dispositivo 6 es, por ejemplo, una campana extractora, que permite eliminar el HCl emitido cuando tiene lugar la reacción de injerto cerca del sustrato (siendo el HCl nefasto para la cinética de reacción y susceptible de dañar el sustrato) evitando al mismo tiempo que se disperse en el entorno de la máquina.

- 55 Aguas abajo del rodillo de calentamiento 4, la máquina comprende un dispositivo 7 de aplicación de una lámina de aire para eliminar el reactivo de injerto residual.

Este dispositivo 7 comprende típicamente una boquilla orientada hacia la cara tratada del sustrato, con una inclinación apropiada para difundir una lámina de aire caliente que barra el sustrato y disperse el reactivo residual.

- 60 La boquilla presenta una anchura sustancialmente igual a la anchura del sustrato, de manera que procure un barrido sobre toda la anchura de éste.

Por ejemplo, la boquilla está inclinada con un ángulo de aproximadamente 45° con respecto a la cara del sustrato.

- 65 Preferentemente, la dirección de la lámina de aire está en el lado opuesto a la dirección de desplazamiento del sustrato, para optimizar la dispersión del reactivo.

En la región de aplicación de la lámina de aire caliente, se actúa de manera que el sustrato se apoye sobre un soporte rígido, de manera que no se deforme bajo la acción de la lámina de aire.

5 Dicho soporte rígido puede, por ejemplo, ser una superficie plana (no ilustrada en este caso) contra la cual se desplaza la cara opuesta a la cara hidroxilada del sustrato.

La máquina comprende eventualmente un dispositivo de enfriamiento del sustrato, con el fin de llevarlo hasta una temperatura inferior a 55°C aproximadamente con vistas a su bobinado.

10

Por último, la máquina comprende, en su parte aguas abajo, un dispositivo 8 de rebobinado del sustrato tratado.

Dichos dispositivos están al alcance del experto en la materia y por lo tanto no serán descritos más adelante.

15 Por otra parte, la máquina comprende unos medios (no representados) para tensar el sustrato entre el devanador y el dispositivo de rebobinado, de manera que se asegure la puesta en contacto de la cara hidroxilada del sustrato con el rodillo de calentamiento, como se describirá más adelante.

20 La figura 2 ilustra una variante de la máquina, en la que el reactor de desarrollo de la reacción de injerto no comprende un único rodillo de calentamiento, sino dos rodillos de calentamiento sucesivos 4' y 4".

A cada rodillo de calentamiento 4', 4" está asociado un sistema de embarrado respectivo 5a', 5b', y 5a", 5b" para obligar al sustrato a aplicarse contra cada uno de los rodillos.

25 Los rodillos de calentamiento 4', 4" pueden ser idénticos, pero podrá ser ventajoso conferirles un diámetro y una temperatura diferentes, con el fin de controlar la reacción con mayor precisión.

30 Naturalmente, la máquina podrá también comprender más de dos rodillos de calentamiento, siendo el experto en la materia capaz, como se verá más adelante, de definir los parámetros de dichos rodillos de calentamiento para optimizar la reacción de injerto.

Como se puede ver en la figura 2, a la salida de cada volumen de reacción, es decir en el punto en el que el sustrato sale del contacto con el rodillo de calentamiento 4', 4", está dispuesto un dispositivo de aspiración 6', 6" similar al dispositivo 6 descrito anteriormente.

35

El resto de la máquina es idéntico a la máquina de la figura 1.

La figura 3 ilustra otra forma de realización de la máquina.

40 En este modo de realización, como en el descrito anteriormente, la máquina comprende un rodillo de calentamiento 4 al que está asociado un sistema de embarrado 5a, 5b para obligar al sustrato a aplicarse contra el rodillo 4.

45 El reactor de desarrollo de la reacción cromatogénica es un dispositivo de carenado 40 que comprende el rodillo 4, de tal manera que el sustrato pase entre el rodillo de calentamiento 4 y una superficie cilíndrica cóncava 41 cuyo eje de simetría se confunde con el eje del rodillo 4.

El entrehierro entre el rodillo 4 y la superficie cóncava 41 puede estar comprendido entre 100 µm y 20 cm.

50 A diferencia del modo de realización anterior, es la cara opuesta a la cara hidroxilada Fh la que está en contacto con el rodillo de calentamiento 4.

El rodillo de calentamiento 4 presenta un diámetro, una temperatura y una velocidad de rotación seleccionados de tal manera que el tiempo de contacto del sustrato contra el rodillo corresponda sustancialmente a la duración de la reacción.

55

El dispositivo 7 de aplicación de una lámina de aire está, en este modo de realización, dispuesto de manera que difunda una lámina de aire caliente que barra la cara tratada Fh del sustrato mientras que la cara opuesta está en contacto con el rodillo de calentamiento 4.

60 Este dispositivo 7 comprende típicamente una boquilla orientada hacia el interior del dispositivo de carenado 40, es decir entre el rodillo 4 y la superficie cóncava 41, en la dirección opuesta a la dirección de desplazamiento.

La boquilla presenta preferentemente una anchura sustancialmente igual a la anchura del sustrato, de manera que se procure un barrido sobre toda la anchura de éste.

65

La máquina comprende además un dispositivo de aspiración 6 para aspirar el ácido clorhídrico y el agua formados

durante la reacción.

De manera particularmente ventajosa, dicho dispositivo de aspiración 6 está dispuesto aguas arriba del dispositivo de carenado 40 y orientado hacia el interior de éste, de manera que recoja los residuos de reactivo así como el agua y el ácido clorhídrico arrastrados por la lámina de aire caliente.

El resto de la máquina es idéntico a la máquina de la figura 1.

Por otro lado, es posible, como en la figura 2, colocar sucesivamente varios rodillos de calentamiento para optimizar la reacción de injerto.

Evidentemente, se pueden alternar unos rodillos en los que la cara hidroxilada está en contacto con el rodillo y unos rodillos en los que la cara hidroxilada está en el lado opuesto al rodillo.

Procedimiento de injerto cromatogénico

Se describe ahora el procedimiento de injerto cromatogénico, siempre en referencia a las figuras 1 y 2.

El sentido de desplazamiento del sustrato S está esquematizado por una doble flecha en las figuras 1 y 2.

El sustrato S, del cual una cara Fh está hidroxilada, se presenta en forma de una bobina que está colocada en el devanador 1.

Se hace desfilarse una longitud suficiente del sustrato hasta el dispositivo de rebobinado 8 y se pone bajo tensión el sustrato S entre estos dos dispositivos.

En el ejemplo ilustrado en la figura 1, la cara hidroxilada Fh está orientada hacia abajo, pero resulta evidente que se podría realizar el procedimiento con la cara hidroxilada Fh orientada hacia arriba, adaptando en consecuencia la disposición de los componentes de la máquina que se describirán a continuación.

Opcionalmente, se calienta ligeramente el sustrato S aguas arriba del depósito del reactivo de injerto para secarlo y/o llevarlo sustancialmente a la misma temperatura que el reactivo.

Este calentamiento preliminar es efectuado por el elemento de calentamiento 2 mencionado anteriormente.

El depósito del reactivo de injerto es efectuado, en la cara hidroxilada Fh del sustrato, por el dispositivo 3.

El reactivo de injerto se utiliza puro, en forma líquida; se lleva por lo tanto, en el dispositivo 3, a una temperatura superior a su temperatura de fusión con el fin de presentar una viscosidad compatible con el sistema de depósito (se considera apropiada una temperatura superior en 20 a 30°C con respecto a la temperatura de fusión del reactivo).

Según un modo preferido de realización de la invención, el reactivo de injerto es un cloruro de ácido graso tal como se describe en el documento WO 99/08784 citado anteriormente.

De manera particularmente ventajosa, y en particular en el caso en el que el sustrato está recubierto de una película de PVA, el reactivo de injerto es cloruro de ácido esteárico o cloruro de ácido palmítico.

El depósito del reactivo no se lleva a cabo de manera homogénea (que correspondería a un estado de superficie uniforme en el que el reactivo cubriría uniformemente toda la superficie del sustrato), sino de manera heterogénea, es decir en forma de una pluralidad de manchas discretas regularmente distribuidas en la superficie del sustrato.

En efecto, se ha demostrado en el artículo de S. Berlioz, C. Stinga, J. Condoret et D. Samain, Investigation of a Novel Principle of Chemical Grafting for Modification of Cellulose Fibers, International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 6, 2008, que cuando tiene lugar el desarrollo de la reacción, se produce una difusión del reactivo en el plano del sustrato, conduciendo así a la obtención de una superficie uniformemente hidrófoba alrededor de cada mancha depositada.

El desarrollo de la reacción se lleva a cabo aplicando la cara hidroxilada Fh del sustrato contra el rodillo de calentamiento 4, manteniendo al mismo tiempo un entrehierro delgado e entre la superficie del rodillo y la del sustrato.

Se debe entender que en las figuras 1 y 2, se ha exagerado este entrehierro e para permitir su representación.

En realidad, el entrehierro e está dimensionado para permitir, por un lado, un confinamiento del reactivo cerca del sustrato (de manera que limite las pérdidas de reactivo) y, por otro lado, un volumen que permite que el producto por la reacción se disperse.

El cálculo del entrehierro necesario se puede efectuar según el siguiente razonamiento, basado en la hipótesis de un injerto con una cantidad de $0,5 \text{ g/m}^2$ de cloruro de ácido esteárico.

- 5 El número de moles de HCl liberados es como máximo de $0,5/302,4$, es decir $1,66 \cdot 10^{-3}$ moles (siendo el peso molecular del ácido esteárico de $302,4 \text{ g/mol}$).

El volumen correspondiente es de $1,66 \cdot 10^{-3} \times 22,4 \text{ l}$ es decir 37 ml .

- 10 A presión atmosférica, para 1 m^2 , este volumen corresponde a un grosor de $37 \text{ }\mu\text{m}$, es decir un grosor aproximadamente dos veces menor que el grosor de una hoja de papel ordinario.

El experto en la materia será capaz de calcular el entrehierro adecuado para otras condiciones de reacción.

- 15 De manera particularmente ventajosa, este entrehierro es por lo tanto tan reducido que está asegurado por los defectos naturales de planeidad del rodillo de calentamiento 4 y/o por la rugosidad y la porosidad del sustrato cuando éste es poroso.

- 20 Eventualmente, es posible procurar al rodillo de calentamiento 4 una rugosidad más acentuada para aumentar el entrehierro.

En particular, cuando el sustrato no es poroso o presenta una superficie muy cerrada, es el rodillo de calentamiento el que debe presentar una rugosidad adecuada para procurar el entrehierro necesario.

- 25 El experto en la materia podrá por lo tanto tener que utilizar unos rodillos que presentan unas rugosidades diferentes según las aplicaciones.

Por ejemplo, están disponibles comercialmente unos rodillos anilox con unos volúmenes de rugosidad de superficie del orden de magnitud mencionado anteriormente.

- 30 Se debe observar que el entrehierro no debe necesariamente ser constante; puede haber unas zonas del rodillo en contacto con el sustrato siempre y cuando en otras zonas haya una distancia suficiente entre el sustrato y el rodillo para proporcionar un volumen suficiente para disipar el HCl. El valor de entrehierro indicado anteriormente es por lo tanto un valor medio.

- 35 Así, el volumen comprendido entre la superficie del rodillo de calentamiento y el sustrato, es decir el volumen definido por el entrehierro e y la distancia l de contacto entre el sustrato S y el rodillo de calentamiento 4, constituye la cámara de reacción cromatogénica.

- 40 El hecho de que la reacción cromatogénica necesite una tasa de injerto reducida permite emplear una baja cantidad de reactivo de injerto y, por consiguiente, necesite sólo un volumen bajo para la disipación del ácido clorhídrico.

- 45 Se entiende por lo tanto que eligiendo el diámetro, la temperatura y la velocidad de rotación del rodillo de calentamiento 4 de manera apropiada, se puede actuar de manera que cuando el sustrato salga del contacto con el rodillo de calentamiento, se alcance el avance deseado de la reacción de injerto.

En otras palabras, se actúa de manera que la duración de contacto del sustrato S con el rodillo de calentamiento 4 sea sustancialmente igual a la duración de la reacción de injerto.

- 50 Por "duración sustancialmente igual" se entiende, en la presente memoria la duración al final de la cual se realiza el 90% o más de la reacción de injerto.

Asimismo, el desarrollo de la reacción se lleva a cabo con un caudal de gas mínimo.

- 55 Por otra parte, el hecho de que la cara hidroxilada Fh impregnada del reactivo esté en contacto con el rodillo permite optimizar la aportación térmica, ya que sólo se calienta la cara en la que se produce la reacción.

- 60 Por el contrario, un calentamiento por infrarrojos tal como se prevé en el artículo de Paola *et al.*, citado anteriormente, penetraría en el grosor del sustrato, lo cual conduciría a un consumo energético mucho más elevado y, en el caso de un sistema de infrarrojos de gas, a la producción de vapor de agua cerca de la reacción, lo cual obstaculizaría en gran medida el rendimiento.

- 65 Por otra parte se puede, gracias al rodillo de calentamiento 4, realizar la reacción a una temperatura superior a la temperatura óptima determinada en el procedimiento de la técnica anterior.

Según la ley de Arrhenius, una elevación de temperatura en 30°C conduce en general a un aumento de la velocidad de reacción en un factor de 10, lo cual corresponde a la aceleración deseada.

5 Así, por ejemplo, mientras que la temperatura óptima para el injerto de ácido esteárico es de 150°C en las condiciones de la técnica anterior, el desarrollo de la reacción se puede llevar a cabo, según la invención, con un rodillo de calentamiento de 1,5 m de diámetro, llevado a una temperatura de 170°C, con una velocidad de desplazamiento de 400 m/min y proporcionando una tasa de injerto de 0,5 g/m².

10 En este sentido, se podría temer que, en el caso en el que el sustrato está recubierto de una película de PVA, esta última -que es un polímero termoplástico- se funda al contacto con el rodillo de calentamiento.

Sin embargo, se ha constatado que no era el caso.

15 Una primera causa parece ser el hecho de que el reactivo depositado sobre el sustrato forma una barrera delgada que evita la adherencia del PVA contra el rodillo de calentamiento 4 al principio de la reacción de injerto.

Una segunda causa es que, cuando se injerta el PVA, pierde su carácter adhesivo y por lo tanto ya no es susceptible de adherirse al rodillo.

20 Si es necesario, es posible utilizar la variante de la máquina ilustrada en la figura 2 calentando el primer rodillo 4' a una temperatura más baja, inferior a la temperatura de fusión para evitar aún más los fenómenos parásitos de adherencia.

25 Cuando el sustrato S sale del contacto con el rodillo 4, se aspira el HCl mediante el dispositivo de aspiración 6 con el objetivo, por un lado, de favorecer la cinética de reacción y, por otro lado, de minimizar el daño del sustrato por este gas corrosivo.

30 Sin embargo, incluso si el HCl permanece entre el sustrato y el rodillo durante la reacción, para ser evacuado solamente a la salida del rodillo, el tiempo de reacción obtenido gracias a la invención es suficientemente corto para que el HCl no tenga tiempo de dañar notablemente el sustrato.

En el caso de la figura 2, los dos rodillos de calentamiento 4' y 4'' pueden presentar unos diámetros diferentes y ser calentados a unas temperaturas diferentes, lo cual permite controlar la reacción de manera más precisa.

35 Así, por ejemplo cuando, para una aplicación dada, es necesaria una cantidad más elevada de reactivo, el uso de dos rodillos (o más) permite desarrollar la reacción en un tiempo suficientemente breve.

40 En particular, se puede así eliminar el HCl liberado por la reacción a la salida de cada rodillo de calentamiento mediante un dispositivo de aspiración 6', 6'' respectivo, lo cual permite por un lado minimizar aún más las eventuales degradaciones del sustrato por el HCl y, por otro lado, acelerar aún más la reacción disminuyendo el segundo término de la ecuación de velocidad.

45 Esta variante es particularmente ventajosa en el caso de sustratos frágiles con fuertes cantidades de reactivos y cuando se requieren unas velocidades de desplazamiento muy altas.

A continuación, antes del rebobinado del sustrato tratado, se barre mediante una lámina de aire la cara tratada del sustrato.

50 En efecto, la aplicación de una lámina de aire caliente tiene por efecto dispersar el reactivo no consumido.

Se trata por lo tanto de una limpieza física y no química del sustrato.

Esta etapa de eliminación del reactivo en exceso presenta dos ventajas.

55 La primera es rebobinar el sustrato desprovisto de reactivo; en efecto, la presencia residual de reactivo sobre el sustrato bobinado conduciría, a largo plazo, a la liberación de HCl que, al no poder escapar, podría degradar el sustrato.

60 La segunda ventaja es contribuir a la aceleración de la reacción evitando tener que esperar el consumo total de los reactivos.

La ecuación de velocidad muestra en efecto que la velocidad está en función del producto de las concentraciones, lo cual significa que cuanto más bajas son estas últimas, más lenta es la reacción.

65 En otras palabras, cuando se acerca el final de la reacción, la velocidad disminuye de manera proporcional a la cantidad de reactivo todavía presente.

Esta disminución de la velocidad sería por lo tanto perjudicial para la obtención de un tiempo de reacción muy corto, incluso aunque las cantidades implicadas en esta fase son muy bajas y tienen muy poca influencia sobre el resultado final del tratamiento.

5 En efecto, se ha verificado que los resultados en términos de función de barrera se ven muy poco afectados por una reducción del 5% al 10% de la cantidad de reactivo, por ejemplo.

10 Por consiguiente, el hecho de eliminar del 5% al 10% residual de reactivo no modifica sustancialmente las propiedades funcionales del sustrato tratado.

Se observará que la eliminación del reactivo en exceso por una lámina de aire caliente a contracorriente del sentido de desplazamiento del sustrato corresponde a las condiciones inversas a las utilizadas para aumentar la cinética de reacción.

15 En efecto, para eliminar el reactivo, es necesario aumentar en gran medida los fenómenos de difusión, en lugar de restringirlos.

20 Una temperatura más importante (superior a la temperatura óptima de la reacción cromatogénica), y sobre todo un caudal gaseoso más elevado, permiten obtener el resultado esperado.

Por "lámina de aire caliente" se entiende por lo tanto en la presente memoria una lámina de aire cuya temperatura es superior a la temperatura del sustrato, y preferentemente sustancialmente superior a dicha temperatura.

25 Así, por ejemplo, una lámina de aire a 200°C que fluye a una velocidad lineal de 30 m/s permite efectuar la limpieza deseada.

Por último, de manera clásica, se enrolla el sustrato tratado en forma de una bobina para su almacenamiento, su transporte y/o su utilización ulterior.

30 El procedimiento que se acaba de describir es particularmente muy adecuado para el tratamiento de un sustrato que presenta una porosidad elevada y/o una baja tasa de humedad.

35 Cuando se trata un sustrato grueso, que presenta una baja porosidad, recubierto de un revestimiento oclusivo y/o que presenta una tasa de humedad elevada, puede ser difícil, con el procedimiento que se acaba de describir, eliminar cualquier agua formada cuando tiene lugar la reacción.

Puede dar como resultado entonces una tasa de injerto insuficiente del reactivo, y/o una hidrólisis de éste.

40 Un aumento del entrehierro y/o un aumento de la temperatura del rodillo de calentamiento pueden permitir, en cierta medida, mejorar la eficacia de la reacción y evacuar mejor el agua formada.

Sin embargo, estas soluciones tienen unos límites.

45 Por ejemplo, un aumento demasiado elevado del entrehierro conduciría a formar una lámina de aire térmicamente aislante entre el rodillo de calentamiento y la superficie tratada del sustrato, que no permite calentar el sustrato a la temperatura requerida.

50 Para tratar un sustrato grueso, de baja porosidad y/o que presenta un recubrimiento oclusivo, es más ventajosa otra forma de realización del procedimiento, utilizando la máquina ilustrada en la figura 3.

En este modo de realización, es la cara opuesta a la cara hidroxilada Fh del sustrato la que está en contacto con el rodillo de calentamiento 4.

55 La cara hidroxilada Fh está, por su parte, orientada hacia la superficie cóncava 41 del dispositivo de carenado 40 y es barrida por la lámina de aire caliente (esquemática por las flechas en línea discontinua) aplicada por el dispositivo 7.

60 Esta lámina de aire caliente, combinada con el rodillo de calentamiento 4, tiene por efecto, por un lado, procurar un calentamiento del sustrato en sus dos caras.

Así, incluso si el sustrato es grueso y el rodillo de calentamiento no puede por sí solo llevar la cara hidroxilada a la temperatura deseada, la lámina de aire caliente contribuye a aumentar la temperatura de la cara hidroxilada a una temperatura que favorece el injerto.

65 Por otro lado, la lámina de aire caliente desempeña asimismo la misma función que en el primer modo de

realización, es decir que arrastra los residuos de reactivo pero también el ácido clorhídrico y el agua que se forman durante la reacción.

5 Estos productos son aspirados por el dispositivo de extracción que, en esta forma de realización, está dispuesto aguas arriba del rodillo de calentamiento, diametralmente opuesto al dispositivo de aplicación de la lámina de aire.

Por otra parte, es el rodillo de calentamiento 4 el que procura una superficie de apoyo para el sustrato en contra de la presión ejercida por la lámina de aire caliente.

10 Para asegurar que el reactivo se pueda injertar con un rendimiento satisfactorio sobre el sustrato antes de ser barrido por la lámina de aire caliente, se dosifica la fracción de ácido graso que ha reaccionado con los grupos hidroxilos de la superficie tratada y se adapta la velocidad de desplazamiento -y por lo tanto la duración de reacción- para optimizar este valor.

15 Por último, se mejora el balance energético del procedimiento ya que la lámina de aire caliente no se disipa en el entorno después de haber barrido la superficie del sustrato, pero se aprovecha para calentar el sustrato, permitir el desarrollo de la reacción cromatogénica y favorecer la extracción del agua y del ácido clorhídrico.

20 Ejemplo de dimensionamiento de la máquina y de parametrización del procedimiento

A título puramente indicativo, se puede dimensionar una máquina tal como la descrita anteriormente en referencia a la figura 1, y se puede parametrizar el procedimiento de la siguiente manera.

25 El sustrato a tratar se presenta en forma de una bobina de 1200 m de diámetro y de 240 mm de anchura.

El sustrato es un material celulósico que presenta un gramaje comprendido entre 30 y 400 g/m².

La velocidad de desplazamiento está comprendida entre 50 y 400 m/min.

30 El reactivo de injerto es un cloruro de ácido graso, depositado por flexografía sobre la cara hidroxilada del sustrato, siendo mantenido a una temperatura superior a su temperatura de fusión durante su trayecto hacia el sustrato.

35 Por ejemplo, en el caso del cloruro de ácido esteárico, su punto de fusión es de 25°C y debe ser llevado por lo tanto a por lo menos 40°C para su aplicación sobre el sustrato.

La cantidad de reactivo depositada está comprendida entre 0,2 y 2 ml/m².

40 Antes y/o después del depósito del reactivo, se calienta el sustrato opcionalmente por infrarrojos, en función del estado del sustrato a tratar, de la temperatura del reactivo de injerto y/o de la distancia a recorrer entre el dispositivo de aplicación del reactivo de injerto y el rodillo de calentamiento de desarrollo.

El rodillo de calentamiento destinado al desarrollo de la reacción presenta un diámetro de 1,5 m y es llevado a una temperatura de 180°C gracias a una estructura de doble cubierta alimentada con aceite caliente.

45 El tiempo de reacción es entonces típicamente inferior a 1 segundo.

La extracción del HCl a la salida del rodillo se lleva a cabo mediante una campana de aspiración.

50 La eliminación del reactivo de injerto residual se realiza mediante una lámina de aire llevada a 200°C, con un caudal que corresponde a una velocidad lineal de 30 m/s, producida por una boquilla que se extiende sobre la totalidad de la anchura e inclinada de 45° con respecto al sustrato.

Preferentemente, el sustrato se enfría antes del bobinado del sustrato.

55 Por último, resulta evidente que los ejemplos que se acaban de dar son solamente unas ilustraciones particulares, de ninguna manera limitativas en cuanto a los campos de aplicación de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Máquina para el tratamiento por injerto cromatogénico de un sustrato (S) en desplazamiento que presenta una cara hidroxilada (Fh), caracterizada por que comprende:

- un devanador (1) para desenrollar el sustrato (S),
- un dispositivo (3) de aplicación de un reactivo de injerto en la cara hidroxilada (Fh) del sustrato, siendo dicho reactivo un cloruro de ácido graso,
- un rodillo de calentamiento (4) para el desarrollo de la reacción de injerto en la cara hidroxilada (Fh) del sustrato, estando dicho rodillo (4) provisto de un sistema de embarrado (5a, 5b) para aplicar una cara del sustrato (S) contra dicho rodillo de calentamiento (4),
- un dispositivo (6) de extracción del ácido clorhídrico producido durante la reacción de injerto,
- un dispositivo (7) de aplicación de una lámina de aire sobre la cara tratada del sustrato para eliminar el reactivo de injerto residual,
- un dispositivo (8) de rebobinado del sustrato (S) tratado.

2. Máquina según la reivindicación 1, caracterizada por que el sistema de embarrado (5a, 5b) está dispuesto de manera que la cara hidroxilada (Fh) del sustrato (S) se aplique contra dicho rodillo de calentamiento (4).

3. Máquina según la reivindicación 2, caracterizada por que comprende por lo menos dos rodillos de calentamiento (4', 4'') sucesivos y unos sistemas de embarrado respectivos (5a', 5b', 5a'', 5b'') para aplicar la cara hidroxilada (Fh) del sustrato contra dichos rodillos de calentamiento para el desarrollo de la reacción de injerto.

4. Máquina según una de las reivindicaciones 2 a 3, caracterizada por que la superficie del rodillo de calentamiento (4, 4', 4'') está provista de una rugosidad para procurar un entrehierro (e) entre el rodillo y el sustrato.

5. Máquina según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizada por que el dispositivo (7) de aplicación de la lámina de aire es una boquilla inclinada con un ángulo superior a 30° con respecto a la superficie del sustrato (S) y orientada a contracorriente del sentido de desplazamiento del sustrato.

6. Máquina según la reivindicación 1, caracterizada por que comprende un dispositivo de carenado (40) que comprende dicho rodillo de calentamiento (4), y por que el sistema de embarrado (5a, 5b) está dispuesto de manera que la cara del sustrato (S) opuesta a la cara hidroxilada (Fh) se aplique contra dicho rodillo de calentamiento (4).

7. Máquina según la reivindicación 6, caracterizada por que el dispositivo (7) de aplicación de la lámina de aire está dispuesto a la salida del dispositivo de carenado (40) de manera que la lámina de aire barra la cara hidroxilada (Fh) del sustrato a contracorriente del sentido de desplazamiento del sustrato cuando el sustrato está contra el rodillo de calentamiento (4).

8. Máquina según la reivindicación 7, caracterizada por que el dispositivo (6) de extracción está dispuesto a la entrada del dispositivo de carenado (40) de manera que aspire los productos transportados por la lámina de aire.

9. Procedimiento de tratamiento por injerto cromatogénico de un sustrato (S) en desplazamiento que presenta una cara (Fh) hidroxilada, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

- (a) aplicación, sobre la cara hidroxilada (Fh) del sustrato (S), de un reactivo de injerto, siendo dicho reactivo un cloruro de ácido graso,
- (b) desarrollo de la reacción de injerto, estando una cara del sustrato (S) aplicada contra un rodillo de calentamiento (4),
- (c) extracción del ácido clorhídrico emitido durante la reacción de injerto,
- (d) aplicación de una lámina de aire caliente sobre la cara tratada del sustrato de manera que evacue el reactivo de injerto residual,

y por que se selecciona el diámetro, la temperatura y la velocidad de rotación del rodillo de calentamiento (4) de manera que la duración de contacto del sustrato (S) con el rodillo de calentamiento (4) sea sustancialmente igual a la duración de la reacción de injerto.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que para el desarrollo de la reacción de injerto, se aplica la cara hidroxilada (Fh) del sustrato contra dicho rodillo de calentamiento (4) con un entrehierro (e) adecuado para confinar el reactivo de injerto entre el rodillo y el sustrato y para permitir la disipación del ácido clorhídrico emitido durante la reacción de injerto.
- 5
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que se extrae el ácido clorhídrico cuando el sustrato sale del contacto con el rodillo de calentamiento.
12. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la etapa (b) de desarrollo de la reacción se lleva a cabo mediante la aplicación de la cara hidroxilada (Fh) del sustrato (S) contra por lo menos dos rodillos (4', 4'') sucesivos, y por que la etapa (c) de extracción del ácido clorhídrico se lleva a cabo cuando el sustrato sale del contacto de cada uno de dichos rodillos (4', 4'').
- 10
13. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que para el desarrollo de la reacción de injerto, se aplica la cara opuesta a la cara hidroxilada del sustrato contra el rodillo de calentamiento.
- 15
14. Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que se aplica simultáneamente la lámina de aire caliente de manera que barra la cara tratada del sustrato a contracorriente del sentido de desplazamiento del sustrato.
- 20
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 9 a 14, caracterizado por que la temperatura de la lámina de aire caliente es superior a la temperatura de la cara hidroxilada del sustrato durante la reacción de injerto.

FIG. 1

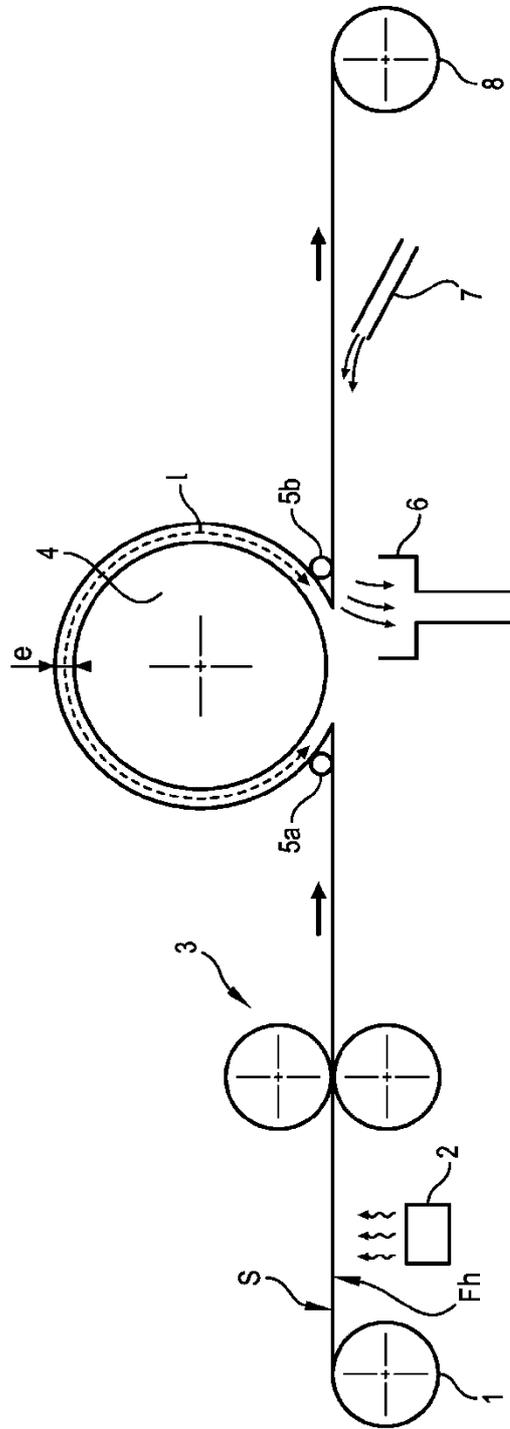


FIG. 2

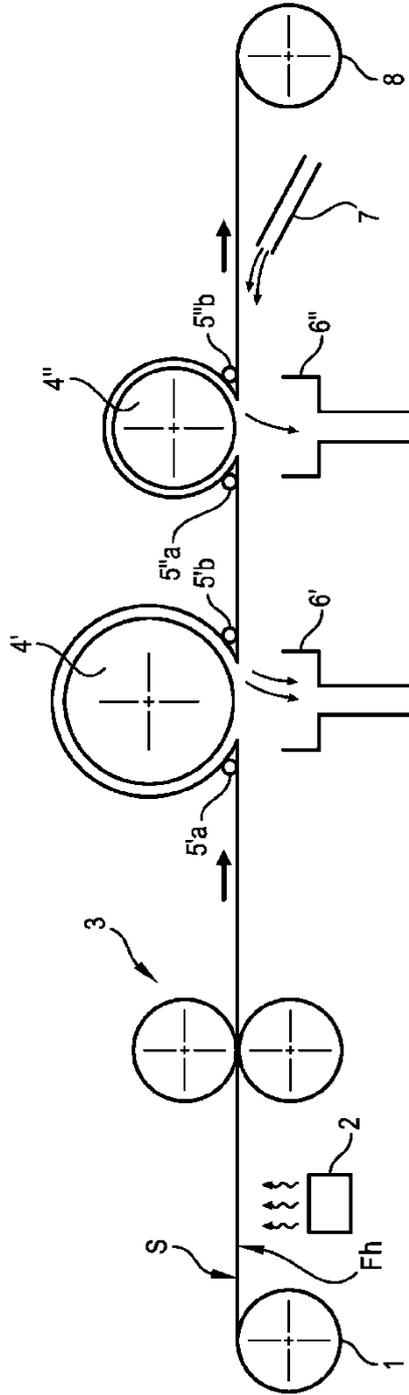


FIG. 3

