

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 797**

51 Int. Cl.:

C08L 3/04 (2006.01)
D21H 17/29 (2006.01)
C08B 30/14 (2006.01)
C08B 31/00 (2006.01)
C08B 31/12 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2011** **PCT/EP2011/006140**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2012** **WO12076163**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2011** **E 11794649 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016** **EP 2649124**

54 Título: **Composición de almidón mejorada para uso en la fabricación de papel**

30 Prioridad:

10.12.2010 EP 10194577

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
16.11.2016

73 Titular/es:

CARGILL INC. (100.0%)
15407 McGinty Road West
Wayzata, MN 55391, US

72 Inventor/es:

ROUX, RUDY y
VOIGT, ANDREAS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 589 797 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de almidón mejorada para uso en la fabricación de papel

Campo De La Invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de almidón catiónico, reticulado y cocido para uso como aditivo en la fabricación de papel. Se refiere además a un método de preparación de las mismas y al uso de las mismas.

Antecedentes De La Invención

Las composiciones de almidón catiónico se han aplicado desde hace tiempo como aditivo en la fabricación de papel.

10 Por ejemplo, el documento US6451170 da a conocer un proceso para la obtención de dichas composiciones. El almidón puede seleccionarse de una variedad de almidones, incluyendo de maíz, patata, tapioca, trigo, arroz, etc. Es preferiblemente un almidón de maíz, y típicamente un almidón de maíz dentado (columna 5, línea 13). El almidón se reticula típicamente con un reticulante que es reactivo con la funcionalidad hidroxilo del almidón. El reticulante permite un mayor intervalo de tamaños de partícula en comparación con el almidón no reticulado. Las composiciones de almidón son deseablemente almidones catiónicos que retienen una carga positiva cuando se disuelven en agua. El almidón contiene preferiblemente un ión de amonio cuaternario, que da una flexibilidad potenciada al pH. Frecuentemente, dicho almidón que contiene amonio cuaternario se derivatiza por eterificación de grupos hidroxilo con un agente eterificante apropiado tal como cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil)trimetilamonio, la sal cuaternaria de cloruro de metilo de *N*-(2,3-epoxipropil)dimetilamina o *N*-(2,3-epoxipropil)dibutilamina o *N*-(2,3-epoxipropil)metilanilina. El almidón se cationiza típicamente a un grado de sustitución (GS), en sí conocido, de más de 0,005 pero no más de 0,100, preferiblemente de 0,030 a 0,040. Se aplica después de ello la cocción para fijar el tamaño medio de partícula en la composición de almidón catiónico resultante. Se expresa en la presente memoria como regla general que un aumento en la temperatura de cocción da como resultado una reducción del tamaño medio de partícula. La temperatura de cocción, y otras condiciones de la misma tales como la presión, pueden ajustarse para llegar a un tamaño de partícula del almidón que sea comparable con el tamaño de partícula de las fibras de papel.

25 Se han propuesto diversos tipos de almidón como alternativa a los almidones de maíz, maíz ceroso o patata habituales. El documento US2006/0254737 propone el uso de combinaciones de almidones catiónicos. El documento EP0139597 describe aditivos de papel a granel compuestos por mezclas de al menos un almidón de cereal catiónico y al menos un almidón de tubérculo catiónico. Sorprendente e inesperadamente, estos son capaces de exhibir sinergias, en particular en términos de características físicas y de retención. El documento 30 US2006/0225855 especifica que el almidón de patata es actualmente el almidón más aplicado para uso en la fabricación de papel. Se prefiere su uso frente al almidón de maíz y el almidón de trigo. Sin embargo, el suministro de almidón de patata se está volviendo difícil, principalmente debido a los costes de extracción y las regulaciones aplicadas al mismo. Por lo tanto, el documento US2006/0255855 propone el uso de almidón de guisante.

35 Además de la elección del tipo de almidón, el grado de reticulación es altamente relevante para sus propiedades como aditivo. El documento EP0603727 discute el impacto del grado de reticulación sobre las propiedades de los aditivos de papel. Las propiedades de almidón de maíz y de maíz ceroso, que son en sí menores que las de los almidones de patata catiónicos, pueden mejorarse sin embargo con la combinación de reticulación y cocción a chorro (Tabla 5). Sin embargo, también hay una cantidad máxima de reticulación útil: cuando se aumenta la concentración de reticulante de 0 a 0,02 % de epiclorhidrina por peso de almidón (maíz ceroso), la viscosidad 40 máxima disminuye y la degradación de la viscosidad tras la cocción la reduce a cero. Por encima de un grado de reticulación de más de 0,02 %, la cocción aumenta la viscosidad en lugar de reducirla.

El documento WO02/088188 propone no obstante la reticulación con tanto como un 3 % de reticulante TMF por peso de almidón. Enseña la adición de agua durante la reticulación para superar la humedad de equilibrio. Muestra que la reticulación, sin cationización, puede dar lugar a una disminución sustancial de la viscosidad. Es 45 probablemente el antecedente de esto que la humedad adicional sea necesaria para permitir una mejor difusión del reticulante TMF por el almidón. La reticulación conduce después de ello a granulados, de tal modo que disminuya la concentración de almidón en la fase acuosa y con ello la viscosidad. No sorprende que el Ejemplo 7 haga referencia a la filtración de una torta de almidón. Sin embargo, no está claro cómo dicho almidón podría ser un buen aditivo en la sección húmeda de la fabricación de papel. El documento EP1360209 sigue ese camino al proponer la extrusión 50 de dicho almidón muy altamente reticulado (0,1-0,8 % de reticulante).

Además, las condiciones de cocción son relevantes. El documento EP0623727 observa que la cocción a chorro es preferida frente a la cocción por lotes, porque conduce a una mayor retención de carbonato de calcio. Sugiere una temperatura de cocción de 105 a 120 °C. Con una alta reticulación como se discute anteriormente, puede aparecer una gelatinización incompleta durante la cocción. Cuando se aplica esto a una máquina papelera, el desgote se vuelve problemático. El documento W097/46591 propone una variación de ello, que aparentemente funciona para aplicaciones específicas. Propone una cocción a chorro de almidones catiónicos (GS= 0,016) y reticulados a baja temperatura, por ejemplo 70 °C. Esta baja temperatura se usa para controlar el grado de hinchamiento de tal modo que no aparezca sobrehinchamiento ni ruptura durante esta cocción. La gelatinización completa va a ocurrir solo

después de aplicar a la pasta de papel y calentar posteriormente sobre secadores. Son adecuados para ello una selección del grupo de una combinación a partes iguales de almidón de trigo y tapioca, almidón de tapioca o almidón de trigo.

Este proceso de añadir solo gránulos hinchados a la pulpa de papel y posteriormente permitir la gelatinización no permite sin embargo un alto índice de producción de papel. La solicitud de patente afirma que el índice de producción no era menor que antes, pero las plantas de papel reciclado en los 90 se usaban típicamente para producir papel grueso particularmente para aplicaciones de envasado. Dicho tipo de papel se elaboraba en máquinas muy lentas en comparación con las plantas de papel avanzadas actuales para papel estándar y de alta calidad. El documento WO97/46591 parece admitir también eso cuando se afirma que la velocidad de la máquina papelería puede mejorar con tipos más pesados de papel.

Es por lo tanto todavía un objeto de la invención desarrollar alternativas para los almidones de patata que sean adecuadas para uso en plantas de papel avanzadas. Las composiciones de almidón se usan como aditivos en el proceso de elaboración de papel para mejorar el drenaje y la retención, para añadir la resistencia y para mejorar las propiedades de formación del papel. El drenaje, o capacidad de desgote, es una consideración importante en la fabricación de papel, porque está relacionado con lo rápido que una máquina papelería puede retirar el agua de la trama. Típicamente, un desgote mejorado corresponde a una mayor velocidad de las máquinas papelerías y a mayores índices de producción de papel. Además, se desea aumentar la alimentación de almidón catiónico en la fabricación de papel sin un impacto negativo sobre la formación de papel, concretamente la calidad del papel resultante.

Sumario De La Invención

Es por lo tanto un objeto de la invención proporcionar una composición de almidón alternativa y mejorada, un método de preparación de la misma así como el uso de la misma en la fabricación de papel.

Se consigue este objeto con una composición de almidón que comprende un almidón de trigo reticulado catiónico que está parcialmente hinchado y parcialmente gelatinizado, en la que el almidón está reticulado con un reticulante de diéter a una cantidad de 60 a 350 ppm, y en la que el almidón se cuece a chorro a una temperatura en el intervalo de 110-140 °C.

El objeto se consigue además con un proceso de preparación de una composición de almidón reticulado parcialmente gelatinizado y parcialmente hinchado que se ha reticulado con un reticulante de diéter a una cantidad de 60 a 350 ppm mediante cocción a chorro de un almidón catiónico y reticulado a una temperatura en el intervalo de 90-140 °C, preferiblemente en el intervalo de 100-135 °C, más preferiblemente de 110-125 °C.

Se consigue además con el uso de una composición de almidón como se define anteriormente, u obtenida según el proceso anterior, como aditivo reforzante en la fabricación de papel, particularmente en la sección húmeda de una máquina de elaboración de papel.

Se consigue además el objeto mediante cocción a chorro a una temperatura en el intervalo de 110-140 °C de una composición de almidón que comprende un almidón de trigo catiónico y reticulado que se ha reticulado con un reticulante de diéter a una cantidad de 60 a 350 ppm, preferiblemente de 80 a 350 ppm, más preferiblemente de 125-350 ppm.

Se consigue también el objeto mediante cocción a chorro a una temperatura superior a la temperatura de gelatinización de una composición de almidón que comprende un almidón de trigo catiónico y reticulado que se ha reticulado con un reticulante de diéter a una cantidad de 60 a 350 ppm, preferiblemente de 80 a 350 ppm, más preferiblemente de 125-350 ppm.

Se consigue además el objeto mediante la gelatinización parcial de una composición de almidón que comprende un almidón de trigo catiónico y reticulado que se ha reticulado con un reticulante de diéter a una cantidad de 60 a 350 ppm, preferiblemente de 80 a 350 ppm, más preferiblemente de 125-350 ppm.

Se consigue además el objeto con una composición de almidón obtenida mediante cocción a chorro a una temperatura en el intervalo de 110-140 °C de una composición de almidón que comprende un almidón de trigo catiónico y reticulado que se ha reticulado con un reticulante de diéter a una cantidad de 60 a 350 ppm, preferiblemente de 80 a 350 ppm, más preferiblemente de 125-350 ppm.

Se consigue además el objeto con una composición de almidón obtenida mediante cocción a chorro a una temperatura por encima de la temperatura de gelatinización de una composición de almidón que comprende un almidón de trigo catiónico y reticulado que se ha reticulado con un reticulante de diéter a una cantidad de 60 a 350 ppm, preferiblemente de 80 a 350 ppm, más preferiblemente de 125-350 ppm.

Se consigue además el objeto con una composición de almidón obtenida mediante gelatinización parcial de una composición de almidón que comprende un almidón de trigo catiónico y reticulado que se ha reticulado con un reticulante de diéter a una cantidad de 60 a 350 ppm, preferiblemente de 80 a 350 ppm, más preferiblemente de

125-350 ppm.

Se consigue además el objeto con el uso de cualquiera de dichas composiciones de almidón que comprenden un almidón catiónico reticulado como aditivo reforzante en la fabricación de papel, particularmente en la sección húmeda de una máquina de elaboración de papel.

- 5 Sorprendentemente, se han encontrado buenos resultados para la elaboración de papel mediante el uso de un almidón que está parcialmente hinchado y parcialmente gelatinizado. La gelatinización parcial y el hinchamiento parcial han de entenderse como que han aparecido sobrehinchamiento y ruptura durante la cocción, pero solo en cierta medida. Más particularmente, el almidón se ha cocido por encima de su intervalo de punto de gelificación.

- 10 La medida de la gelatinización puede expresarse con un coeficiente de gelatinización gT. De acuerdo con la invención, este coeficiente es preferiblemente menor de 0,7, siendo T la temperatura de cocción a chorro. El coeficiente de gelatinización se define como una relación de dos diferencias de viscosidad. El coeficiente de gelatinización g se especifica en la fórmula (1):

$$(1) \quad gT = (\eta_{\text{ref}} - \eta_{\text{chorro}, T}) / (\eta_{\text{ref}} - \eta_{\text{final}})$$

- 15 en la que η_{ref} es la viscosidad de Brookfield de referencia, particularmente después de cocción por lotes a 96 °C; η_{chorro} es la viscosidad de Brookfield después de cocción a chorro a la temperatura T y η_{final} es la viscosidad de Brookfield final después de la gelatinización completa con cocción a chorro (típicamente a 150 °C), especificada particularmente como 40 mPa.s.

Las viscosidades de Brookfield se miden adecuadamente a 50 °C, huso 2, 100 rpm y en las que la composición de almidón se cuece a un nivel de sólidos secos del 3 %.

- 20 Más específicamente, se usa un almidón o combinación de almidones que tiene un coeficiente de gelatinización g120 menor de 0,6. En la presente memoria, el coeficiente de gelatinización no se usa como un parámetro real de la disolución de almidón obtenida, sino como un parámetro del material que define el tipo de almidón. Preferiblemente, se usa un almidón con un coeficiente de gelatinización g120 menor de 0,5, más preferiblemente menor de 0,4.

- 25 Preferiblemente, el almidón es un almidón de trigo, que está más preferiblemente reticulado a un nivel relativamente alto. Los almidones están adecuadamente reticulados con reactivos difuncionales o multifuncionales que forman reticulantes de diéter o diéster (a los que se hace referencia en la presente memoria como “reticulantes de diéter o diéster” para abreviar). Los reticulantes de éster difosfato pueden introducirse mediante reacción del almidón, por ejemplo, con cloruro de fosforilo, trimetafosfato de sodio o tripolifosfato de sodio. Los reticulantes de diéter pueden introducirse mediante reacción del almidón por ejemplo con gliceroldiéteres, tales como dicloropropanol (DCP) y epíclorhidrina. Los reticulantes de éster difosfato se usan típicamente a mayores concentraciones que los reticulante de diéter y tienden a mostrar mayores viscosidades, indicativas de mayores pesos moleculares, y por tanto mayores grados de reticulación. Adecuadamente, el almidón de trigo se reticula usando un reticulante de diéter tal como dicloropropanol. Más particularmente, se usa en una cantidad de 60 a 350 ppm, preferiblemente en el intervalo de 80-350 ppm, más preferiblemente de 100-350 ppm. Se ha encontrado que los almidones de trigo catiónicos altamente reticulados cocidos tienen propiedades beneficiosas que satisfacen los requisitos para uso en la fabricación de papel. Esto es sorprendente, ya que el almidón de trigo típicamente no tiene suficiente calidad para uso en la sección húmeda de la fabricación de papel. Particularmente, la turbidez del agua de vertido de los almidones de trigo reticulados y no reticulados está muy por detrás de la del almidón de patata catiónico reticulado y no reticulado, que es una referencia comercialmente disponible. En una realización, se usa una cantidad muy alta de reticulante, por ejemplo entre 250 y 350 ppm. El uso del almidón resultante es particularmente beneficioso en combinación con una alta adición de 1,0 % o más.

- 40 Sorprendentemente, los almidones de trigo o basados en trigo catiónicos parcialmente hinchados y parcialmente gelatinizados resultan tener propiedades beneficiosas para uso en la fabricación de papel, particularmente cuando se cuecen a temperaturas moderadas. Estos almidones de trigo tienen una mayor viscosidad que la referencia. Su retención de cenizas es comparable a la referencia. Además, la alimentación del almidón de trigo de la invención en la composición de papel puede aumentarse. Con ello, pueden mejorarse significativamente la retención de cenizas y la turbidez del agua de vertido de las composiciones de papel resultantes.

- Se ha encontrado que las combinaciones de almidón de trigo y otros almidones tienen propiedades aún mejores que el almidón de trigo como tal. Se hará referencia de aquí en adelante en la presente memoria a dichas combinaciones como almidón basado en trigo. El término “almidón basado en trigo” como se usa en la presente memoria es una combinación de almidones que comprende de 1 a 99 % de almidón de trigo, preferiblemente al menos un 25% de almidón de trigo y como máximo un 90 % de almidón de trigo. Preferiblemente, la combinación de almidones comprende al menos un 40 % de almidón de trigo, más preferiblemente 45-80 %. Los porcentajes de la presente memoria se refieren a porcentajes en peso basados en la cantidad total de almidón. La combinación comprende adecuadamente otro almidón, que puede ser por ejemplo un almidón de trigo, un almidón de maíz, un almidón de patata, un almidón de guisante o un almidón de tapioca. Se prefiere almidón de raíz o tubérculo. Dichos almidones, tales como almidón de patata, tienen otra estructura que el almidón de trigo, como es por ejemplo visible en la

relación de amilosa a amilopectina. El otro almidón es preferiblemente catiónico y reticulado. La reticulación y/o cationización de los almidones combinados pueden llevarse a cabo conjunta o separadamente. La reticulación separada parece preferible para mantener ciertas propiedades del almidón de trigo.

En una realización adicional, se lleva a cabo el uso de la composición cocida de la invención con una mayor alimentación de almidón catiónico que la aplicada anteriormente. Típicamente, cuando se usa almidón en la sección húmeda de la fabricación de papel, p.ej. añadiéndolo a la pulpa celulósica, se añade un 0,5 % de almidón. En esta realización, la alimentación es por ejemplo de 0,8-2 %, 0,8-1,4 %. Estos porcentajes de adición son porcentajes en peso basados en los sólidos secos de la pasta de papel de la caja de cabeza. La alimentación máxima en la pulpa celulósica se determina por el potencial zeta de la composición de papel de almidón y pulpa mezclados: se alcanza el máximo cuando el potencial zeta se acerca a cero, concretamente el punto isoeléctrico. La carga de cualquier almidón catiónico añadido adicional no puede compensarse con la carga negativa de la pulpa. Por ello, la adición adicional de almidón no conduce a una atracción electrostática adicional entre almidón y pulpa. Por ello, cualquier almidón añadido adicional no mejorará típicamente la calidad del papel. Se ha encontrado que el potencial zeta de una composición de papel de almidón de trigo o almidón basado en trigo es comparativamente negativo (gran carga negativa). Esto permite por lo tanto la integración de más almidón. Se ha encontrado que aumentar la alimentación de almidón aumenta la retención de cenizas. La retención de cenizas es una medida de la estructura del papel. Particularmente para almidón basado en trigo, una alimentación de almidón aumentada aumenta también la resistencia del papel, medida por la longitud de rotura.

Descripción Detallada De Realizaciones Ilustradas

La presente divulgación está dirigida a composiciones que comprenden almidón catiónico reticulado y al uso de las mismas en la preparación de tramas celulósicas tales como productos de papel, composiciones de recubrimiento y pinturas. Las composiciones de almidón pueden comprender un solo almidón o una mezcla de almidones. Las composiciones de almidón de la presente divulgación no son inclusivas de las impurezas de origen natural, residuales o de otro tipo. La presente invención está también dirigida a tramas celulósicas, tales como productos de papel, a composiciones de recubrimiento y pinturas, que se producen usando las composiciones de almidón descritas en la presente memoria.

En la producción de almidón catiónico reticulado, puede usarse cualquier método convencional tal como los siguientes. Se cationiza un almidón como se describe en la presente memoria haciendo reaccionar el almidón con cualquier agente cationizante. Son ejemplos de agentes cationizantes los reactivos que tienen iones amino, iones imino, iones sulfonio, iones fosfonio o iones amonio y mezclas de los mismos. La reacción cationizante puede llevarse a cabo de cualquier manera convencional tal como haciendo reaccionar el almidón en una forma de suspensión acuosa con el reactivo cationizante, habitualmente en presencia de un agente activante tal como hidróxido de sodio. Adecuadamente, se hace uso de un proceso semiseco cuando se hace reaccionar el almidón con el agente cationizante en presencia de un agente activante tal como hidróxido de sodio, en una cantidad limitada de agua.

Son ejemplos de agentes cationizantes preferidos aquellos que tienen un ión de amonio, y más preferiblemente cuando el ión de amonio es un ión de amonio cuaternario. Es un agente cationizante particularmente útil el cloruro de (3-cloro-2-hidroxipropil)trimetilamonio. El grado de sustitución está adecuadamente en el intervalo de 0,02 a 0,1, por ejemplo de 0,03 a 0,07.

El almidón, como se describe en la presente memoria, se reticula haciendo reaccionar el almidón con cualquier agente reticulante. La reacción se lleva a cabo usando cualquier manera conocida de reticular un producto. El componente reticulante adecuado para uso en la presente memoria incluye, pero sin limitación, un agente eterificante multifuncional, un agente esterificante multifuncional, mezclas de los mismos y similares. Los ejemplos específicos de agentes reticulantes adecuados incluyen, pero sin limitación, epiclorhidrina, un ácido dicarboxílico, oxiclورو de fósforo, una sal de metal alcalinotérreo de trimetafosfato, un oxianhídrido de fósforo que es una sal metálica de un polifosfato lineal, un anhídrido mixto lineal, una resina de poliamina-poliepóxido, mezclas de los mismos y similares. La reacción de reticulación puede llevarse a cabo de cualquier manera convencional, tal como haciendo reaccionar el almidón en una forma de suspensión acuosa con el agente reticulante, habitualmente en presencia de un agente activante tal como hidróxido de sodio. Otro proceso reticulante que puede usarse es un proceso semiseco en que se hace reaccionar el almidón con el reactivo reticulante en presencia de un agente activador tal como hidróxido de sodio, en una cantidad limitada de agua. El almidón puede cationizarse y reticularse en cualquier orden, produciendo el almidón catiónico reticulado. Preferiblemente, la cationización y la reticulación ocurren simultáneamente.

Con más detalle, el almidón catiónico puede modificarse adicionalmente o puede no modificarse adicionalmente. La modificación adicional puede ser una modificación química, física o enzimática.

La modificación química incluye cualquier tratamiento de un almidón con un producto químico que dé como resultado un almidón modificado. Dentro de la modificación química están incluidas, pero sin limitación, despolimerización de un almidón, oxidación de un almidón, reducción de un almidón, eterificación de un almidón, esterificación de un almidón, nitrificación de un almidón, desengrasamiento de un almidón, injerto de un almidón

mediante interpolimerización de un almidón con uno o más monómeros y similares. Los almidones modificados químicamente puede prepararse también usando una combinación de cualquiera de los tratamientos químicos. Los ejemplos de almidones modificados químicamente incluyen la esterificación o eterificación de almidón, por ejemplo en una reacción con anhídrido, tal como anhídrido octenilsuccínico, con almidón, produciendo un almidón hidrófobo; la eterificación, por ejemplo con óxido de etileno u óxido de propileno, produciendo almidón hidroxialquilado; la reacción de hipoclorito con almidón, produciendo un almidón oxidado; la reacción de un ácido con almidón, produciendo un almidón despolimerizado ácido; el desengrasado de un almidón con un disolvente tal como metanol, etanol, propanol, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono y similares, produciendo un almidón desengrasado.

Son almidones modificados físicamente cualquier almidón que se trate físicamente de cualquier manera para proporcionar almidones modificados físicamente. Dentro de la modificación física se incluyen, pero sin limitación, el tratamiento térmico del almidón en presencia de agua, el tratamiento térmico del almidón en ausencia de agua, la fracturación del gránulo de almidón mediante cualquier medio mecánico, el tratamiento a presión del almidón para fundir los gránulos de almidón y similares. Los almidones modificados físicamente pueden prepararse también usando una combinación de cualquiera de los tratamientos físicos. Los ejemplos de almidones modificados físicamente incluyen el tratamiento térmico de almidón en un entorno acuoso que causa que los gránulos de almidón se hinchen sin ruptura del gránulo; el tratamiento térmico de gránulos de almidón anhidro que causa la transposición polimérica; la fragmentación de los gránulos de almidón mediante disgregación mecánica y el tratamiento a presión de gránulos de almidón mediante una extrusora que causa la fusión de los gránulos de almidón.

Los almidones modificados enzimáticamente son cualquier almidón que se trate enzimáticamente de cualquier modo. Se incluyen en la modificación enzimática, pero sin limitación, la reacción de una alfa-amilasa con almidón, la reacción de una proteasa con almidón, la reacción de una lipasa con almidón, la reacción de una fosforilasa con almidón, la reacción de una oxidasa con almidón y similares. Los almidones modificados enzimáticamente pueden prepararse usando una combinación de cualquiera de los tratamientos enzimáticos. Los ejemplos de modificación enzimática del almidón incluyen la reacción de la enzima alfa-amilasa con almidón produciendo un almidón despolimerizado; la reacción de una enzima proteasa con almidón produciendo un almidón con un contenido de proteína reducido; la reacción de una enzima lipasa con almidón produciendo un almidón con un contenido de lípido reducido; la reacción de una enzima fosforilasa con almidón produciendo un almidón fosfatado modificado enzimáticamente y la reacción de una enzima oxidasa con almidón produciendo un almidón oxidado enzimáticamente.

Ejemplos

Se usaron varios almidones en los experimentos que conducen a la presente invención. La Tabla 1 proporciona una vista general de estos almidones. La reticulación y cationización ocurrían en un proceso semiseco de manera conocida en la materia, por ejemplo por el documento US2009/0044922, ejemplo 2. Se especifican en la Tabla 1 el grado de sustitución (GS) y la cantidad de reticulante orgánico, tal como cloruro de 2,3-epoxipropil-*N,N,N*-trimetilamonio en combinación con 1,3-dicloropropanol. La Tabla 2 proporciona una vista general de ciertas combinaciones de almidón de patata y almidón de trigo de acuerdo con la invención. Además, se investigaron algunos almidones comercialmente disponibles en Cargill con fines de referencia. S01 es un almidón de maíz no reticulado comercialmente disponible con el nombre comercial C*Size 03453 de Cargill. S11 es un almidón de maíz reticulado comercialmente disponible con el nombre comercial C*Bond HR 05946 de Cargill. S12 es un almidón de maíz catiónico reticulado comercialmente disponible con el nombre comercial Altra-Charge 140 de Cargill. S02 es un almidón de trigo no reticulado comercialmente disponible en Cargill con el nombre comercial C*Gel 20006. S31 es un almidón de trigo reticulado comercialmente disponible en Cargill con el nombre comercial C*Gum 25700.

Nombre	Tipo de almidón	Cantidad de reticulante (ppm)	Grado de sustitución (GS) catiónica
S21	De patata reticulado	18	0,042
S22	De patata reticulado	130	0,038
S23	De patata reticulado	200	0,040
S32	De trigo reticulado	150	0,043
S33	De trigo reticulado	220	0,043
S34	De trigo reticulado	300	0,043

Tabla 1. Vista general de almidones de trigo y patata

N°	Tipo de combinación	Almidón de patata	Trigo
B4	25 % de patata, 75 % de trigo	S22	S33
B10	25 % de patata, 75 % de trigo	S23	S33
B11	50 % de patata, 50 % de trigo	S23	S34

Tabla 2. Vista general de combinaciones de almidón

Ejemplo 1

5 Varios de los almidones se sometieron a cocción, tanto a cocción a chorro a 120 °C, 130 °C y 140 °C como a cocción por lotes a 96 °C. El tiempo de residencia de la cocción a chorro fue de 1 minuto en todos los ejemplos. Se lleva a cabo la cocción por lotes en un baño de agua caliente de 96 °C y una velocidad de agitación de 250 rpm durante 30 minutos. Se hace uso en la presente memoria de polvo de almidón que se rellena con agua destilada y se mezcla apropiadamente hasta una suspensión homogénea. Posteriormente, se midió la viscosidad de Brookfield a 100 rpm a 50 °C a una serie de temperaturas de 80 a 30 °C. Se estandarizaron los almidones cocidos a 3 % de sólidos secos. La cocción a chorro ocurrió en un aparato de cocción a chorro de laboratorio convencional, con una concentración de suspensión del 4,5 %. Se muestran los resultados en la Tabla 3.

15 Tanto el almidón de maíz no reticulado S01 como el almidón de trigo no reticulado S02 tienen bajos valores de viscosidad, en los que el valor cocido por lotes es mayor que el valor cocido a chorro. Los valores para cada almidón de trigo se encuentran por debajo de los del almidón de maíz, y la diferencia en viscosidad entre la cocción a chorro y la cocción por lotes es mayor para el almidón de maíz S10 que para el almidón de trigo S13. La reticulación da como resultado en la presente memoria que esta diferencia en viscosidad entre la cocción a chorro y la cocción por lotes esté invertida, como se muestra en S11. La inspección microscópica muestra que el almidón de maíz reticulado no contiene cantidades significativas de almidón gelatinizado incompletamente, concretamente el almidón está casi completamente gelatinizado, en consonancia con las bajas viscosidades. La viscosidad obtenida después de la cocción por lotes parece representar aquí el estado de gelatinización completa. El uso de un almidón de maíz que está tanto reticulado como cationizado da como resultado viscosidades mucho mayores cuando se cuece a chorro a 120 °C, como resulta evidente en S12. La cocción a chorro a mayores temperaturas da como resultado sin embargo una tremenda disminución de la viscosidad. La observación microscópica muestra que tanto a 120 como a 130 °C el almidón está completamente gelatinizado.

25 Los almidones de patata catiónicos y reticulados proporcionan otra visión que los almidones de maíz. La viscosidad después de la cocción por lotes es mucho mayor que después de la cocción a chorro. La diferencia en viscosidad entre cocción por lotes y cocción a chorro aumenta con el grado de reticulación, sugiriendo que esta diferencia es un parámetro de reticulación. La inspección microscópica revela que el almidón de patata cocido S21 con un bajo grado de reticulación está sustancialmente gelatinizado completamente. El almidón de patata cocido S22 está sin embargo solo parcialmente gelatinizado.

35 Los almidones de trigo de acuerdo con la invención muestran un comportamiento de viscosidad que es de nuevo diferente. Basándose en la comparación entre los almidones de maíz nativo y de trigo nativo S01 y S02, se esperaría del almidón de trigo un perfil de viscosidad similar al del almidón de maíz. Aunque la viscosidad después de cocción a chorro a 120 °C es de hecho algo menor para los almidones de trigo que para el almidón de maíz catiónico y reticulado S12, la viscosidad se reduce menos rápidamente tras aumentar la temperatura de cocción. La inspección microscópica revela que los almidones de trigo reticulados y catiónicos que se cuecen a chorro, incluso a 140 °C, están simplemente gelatinizados parcialmente y siguen parcialmente hinchados. Además, tras el aumento de la densidad de reticulación, la viscosidad después de la cocción disminuye en lugar de aumentar. Este resultado parece en consonancia con los hallazgos del documento EP0603727 de almidón de maíz ceroso reticulado y catiónico. Un almidón de maíz ceroso comprende principalmente amilopectina, mientras que un almidón de trigo es un tipo de almidón que contiene amilosa.

45 Los resultados para almidones de maíz son además claramente distintos de los de almidones de patata reticulados catiónicos. No se encuentra aumento de viscosidad después de la cocción por lotes. Por tanto, aunque la inspección microscópica revela un fenómeno similar para los almidones de patata reticulados cocidos que para los almidones de trigo reticulados cocidos, el comportamiento en relación con después de la cocción por lotes es bastante diferente. Se cree por lo tanto que el proceso de reticulación conduce a un resultado en los almidones de trigo diferente del de los almidones de patata.

50 La Tabla 3 muestra además los resultados de ciertas combinaciones de almidones de trigo y patata, ambas de los cuales se ha encontrado que conducen solo a una gelatinización parcial. Ambas combinaciones mostradas en la Tabla 3 comprenden un 75 % de almidón de trigo y un 25 % de almidón de patata. Resulta que el perfil de

viscosidad de estas combinaciones corresponde sustancialmente a los perfiles de viscosidad del almidón de trigo al 100 %. Esto se mantiene para la viscosidad absoluta a 50 °C y también para el perfil de temperatura del cambio de viscosidad. Este perfil de temperatura para almidón de trigo catiónico y reticulado S33, cocido a chorro a 120 °C, va de 100 a 200 mPa.s para un intervalo de temperatura de 80 a 30 °C para el almidón S33. El perfil de temperatura para almidón de patata catiónico y reticulado S22, cocido a chorro a 120 °C, va de 200 a 450 mPa.s para un intervalo de temperatura de 80 a 30 °C. El perfil de temperatura para las combinaciones B4 y B10, cocidas a chorro a 120 °C, va de 120 a 230 mPa.s para un intervalo de temperatura de 80 a 30 °C. Además, las combinaciones se comportan de forma similar al almidón de trigo en que no se encuentra una gran diferencia de viscosidad entre la cocción a chorro y la cocción por lotes. Además, el aumento de la densidad de reticulación de B10 frente a B4 (de almidón de patata) no conduce a un aumento de la viscosidad, sino a una reducción de la misma.

	Cocción a chorro			Cocción por lotes
Tipo de almidón	120 °C	130 °C	140 °C	96 °C
S01	44			90
S11	63	42	-	470
S12	206	76	60	
S02	39			56
S21	94	57	41	420
S22	280			1210
S23	300			1250
S31	44			34
S32	178	100	49	160
S33	168	116	58	120
S34	138	116	61	90
B4	180			240
B10	170			176

Tabla 3 – Viscosidad de Brookfield a 50 °C (medida a 100 rpm, huso 2 en [mPa.s] para diferentes temperaturas de cocción, con 3 % de sólidos secos)

Basándose en estos valores, puede definirse un coeficiente de gelatinización. El coeficiente de gelatinización define cuánto ha progresado la gelatinización para un almidón reticulado. Típicamente, se cree que una alta cizalladura en la cocción a chorro da como resultado la destrucción física de los gránulos de almidón y conduce a una solubilización aumentada de las moléculas reticuladas más grandes, particularmente en el caso de reticulación con reticulantes de diéter. Se entiende que un empastamiento y gelatinización completa dan como resultado una viscosidad de Brookfield a 50 °C, huso 2, 100 rpm, de 40 mPa.s. La diferencia de viscosidad para una composición de almidón después de cocción a chorro y cocción por lotes es por tanto una medida útil para especificar el proceso de gelatinización. Esta diferencia puede convertirse en un coeficiente mediante la división de la diferencia de viscosidad después de la cocción por lotes y la mínima. El coeficiente de gelatinización g es con ello

$$gT = (\eta_{\text{ref}} - \eta_{\text{chorro}, T}) / (\eta_{\text{ref}} - \eta_{\text{final}}) \quad (1)$$

en la que η_{ref} es la viscosidad de Brookfield de referencia después de cocción por lotes a 96 °C; $\eta_{\text{chorro}, T}$ es la viscosidad de Brookfield de la muestra después de cocción a chorro a la temperatura T y η_{final} es la viscosidad de Brookfield final después de la gelatinización completa con cocción a chorro (típicamente a 150 °C), y en la que las viscosidades de Brookfield se miden a 50 °C, huso 2, 100 rpm y en la que la composición de almidón se cuece a un nivel de sólidos secos del 3 %.

	Diferencia entre la cocción a chorro a 120 °C y la cocción por lotes a 96 °C	Diferencia entre la cocción por lotes a 96 °C y la viscosidad mínima de 40 mPa.s	Coefficiente de gelatinización g120
Tipo de almidón			
S01	46	50	0,92
S02	17	16	1,06
S21	326	380	0,85
S22	930	1170	0,80
S32	-18	120	-0,15
S33	-48	80	-0,60
S34	-48	50	-0,96
B4	60	200	0,30
B10	6	136	0,04

Tabla 4 – Coeficientes de gelatinización para los almidones cocidos a chorro a 120 °C

Tipo de almidón	g120	g130	g140
S32	-0,15	0,5	0,93
S33	-0,60	0,05	0,78
S34	-0,96	-0,52	0,58

5 Tabla 5 – Coeficiente de gelatinización gT para almidones de trigo cocidos a chorro a diferentes temperaturas

Ejemplo 2

Se midieron las viscosidades de Brookfield adicionales para los almidones de la invención a 70 °C. Se compararon estas con la viscosidad de Brookfield reseñada en el documento W097/46591 para almidón de trigo que simplemente se hincha sin sobrehinchar ni ruptura. Los valores reseñados a 70 °C para la viscosidad de Brookfield (3,0 % de sólidos de almidón, huso 2, 100 rpm) son de 30 mPa.s para el almidón de trigo reticulado, catiónico e hinchado y de 40 mPa.s para el almidón de patata reticulado, catiónico e hinchado. La Tabla 6 reseña los valores para estos almidones cocidos a chorro a 120 °C como se especifica en la Tabla 1 y 2, de los cuales se mide la viscosidad de Brookfield a 70 °C, 100 rpm y huso 2. Resulta evidente a partir de esta comparación que los almidones de acuerdo con la invención y aquellos de S12, S21 y S22 tienen una viscosidad mucho mayor que aquellos del documento W097/46591. Esto está basado claramente en la gelatinización que ha tenido lugar.

Tipo de almidón	S01	S02	S12	S21	S22	S31	S32	S33	S34	B4	B10
Viscosidad	36	32	120	70	220	32	135	100	100	125	110

Tabla 6 – Viscosidades de Brookfield a 70 °C después de cocción a chorro a 120 °C

Ejemplo 3

Se llevaron a cabo pruebas adicionales para la caracterización de la gelatinización parcial de los almidones de patata y trigo reticulados, catiónicos y cocidos. La cocción ocurre aquí en un dispositivo de cocción por lotes con un nivel de sólidos secos del 3 %. Después de cocer, se diluye la composición a un nivel de sólidos secos del 1 %, ya que de otro modo resulta que no ocurre separación de fases para los almidones de patata debido a una viscosidad

de pasta demasiado alta. Se ponen 80 g de pasta de almidón en un recipiente de centrífuga de 100 ml y se dispone en la centrífuga. Se hace funcionar la centrífuga durante 5 minutos a 5.000 rpm. La centrífuga es una Megafuge 1.0 de Heraeus Instruments de uso general. Se observa separación de fases. Se mide el volumen del residuo (fase inferior) (en ml). Se mide el contenido de sólidos secos de cada fase según el siguiente procedimiento. Para la determinación del contenido de sólidos secos de la fase superior, se sumerge una pipeta desechable en la fase superior hasta que la punta de la pipeta está en la marca de 70 ml del recipiente de centrífuga. Se toman entonces 3 ml de muestra para medida con un analizador de humedad. Para la determinación de los sólidos secos de la fase inferior, se decanta cuidadosamente primero la fase superior. Después de ello, se mezcla la fase inferior restante. Se toma después de ello una muestra con espátula y se analiza en el analizador de humedad. Se hace uso de un analizador de humedad CEM de tipo Smart 5. Se muestran los resultados en la Tabla 7.

El comportamiento de los almidones de trigo y patata resulta ser diferente, lo que corresponde a sus diferentes coeficientes de gelatinización como se especifican anteriormente. Aunque la diferencia en los niveles de sólidos secos de las dos fases es más pronunciada para el almidón de trigo, la distribución de masas en las dos fases parece más igualitaria en el almidón de trigo. La fase inferior del almidón de trigo tiene un contenido de sólidos secos que es el doble del de los almidones de patata. Sin embargo, esa fase en el caso de los almidones de patata es al menos 3 veces mayor que la de los almidones de trigo. Por ello, la mayoría del almidón de patata está presente principalmente en la fase inferior (aproximadamente un 80-90 % de los sólidos y más de un 50 % del volumen de la fase inferior). El almidón de trigo está dividido más igualitariamente en dos fases (menos de un 75 % de los sólidos pero solo un 15-20 % del volumen de la fase inferior). La porción insoluble del almidón de trigo es por tanto mucho más compacta o menos hinchada que la del almidón de patata. Para el almidón de trigo, no se observó una influencia significativa del nivel de reticulación sobre el volumen de residuo ni sobre el aumento de sólidos de la fase inferior. Para el almidón de patata, el volumen de residuo parece inversamente dependiente del nivel de reticulación. Este hallazgo del almidón de trigo sugiere que la reticulación en el almidón de trigo parece limitada a un cierto nivel.

	S32	S33	S34	S22	S23
GS (pasta total)	0,94 %	0,98 %	0,97 %	1,00 %	0,98 %
GS de la fase superior	0,26 %	0,24 %	0,21 %	0,29 %	0,24 %
GS de la fase inferior	3,08 %	3,1 %	3,31 %	1,56 %	1,63 %
Residuo (ml)	18	17	14	60	44

Tabla 7 – Resultados del experimento de centrifugación para caracterizar la gelatinización parcial

Ejemplo 4

Se llevó a cabo un experimento de caracterización adicional después de cocer a 120 °C. En este experimento, se comparó el almidón de trigo S32 con el almidón de maíz S12. La configuración del experimento era idéntica a la del Ejemplo 2. Se muestran los resultados en la Tabla 8.

	S32	S32	S12
Temperatura	cocción por lotes	120 °C	120 °C
GS (pasta total)	0,94 %	0,94 %	0,98 %
GS de la fase superior	0,26 %	0,61 %	1,05 %
GS de la fase inferior	3,08 %	2,27 %	1,03 %
Residuo (ml)	18	16	0
Turbidez de la fase superior	-	0,33	0,04

Tabla 8 – Resultados de la prueba de separación de la segunda fase

Los resultados del almidón de maíz estaban de acuerdo con las expectativas basadas en la inspección microscópica: el almidón de maíz estaba completamente gelatinizado. No pudo observarse separación de fases. El aumento en la temperatura de cocción da como resultado para el almidón de trigo de la presente memoria que la separación de fases sea menos brusca: tanto el volumen como el contenido de sólidos secos de la fase superior han aumentado. El volumen y el contenido de sólidos secos de la fase inferior se han reducido. Sin embargo, sigue ocurriendo separación de fases.

Ejemplo 5

Se aplicaron varios almidones cocidos a chorro a 120, 130 y 140 °C a la fabricación de papel a una concentración de un 0,8 % basada en los sólidos secos de la pasta de papel en la caja de cabeza. El papel estaba basado en una pasta de papel de 71,4 % de mezcla de fibras, 21,4 % de descartes recubiertos y 7,2 % de relleno de GCC y se diluyó además con agua corriente a una concentración de un 1 %, en todos los casos con una conductividad de 492 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y una carga de pasta de papel (SZP)= -24,2 mV. La mezcla de fibras contenía un 70 % de fibras cortas de "eucalipto" y un 30 % de fibras largas de "pino" refinadas conjuntamente hasta 28 °SR. Se obtuvieron los descartes recubiertos de Tullis Russell y contenían un 24 % de cenizas, correspondiente a un contenido de relleno de un 42,7 % en los descartes. El contenido de relleno global era de un 16,3 %. El contenido de ceniza eficaz en la pasta de papel era de un 9,2 %. Se realizó la fabricación de papel a mano (laminación a mano). Se realizó la formación de láminas 60 segundos después de la adición del almidón a la pulpa de papel. Se llevaron a cabo las medidas de turbidez de agua de vertido (WWT) y potencial zeta de corriente (SZP). Se midió la turbidez del agua de vertido como un valor de extinción en unidades absolutas a 585 nm.

Se muestran los resultados en la Tabla 9. Un aumento en la temperatura de cocción conduce a una mayor turbidez del agua de vertido y a una peor retención para todos los almidones. La turbidez del agua de vertido de los almidones de trigo es aproximadamente un 33 % menor que la de los demás almidones. Esto es particularmente cierto para temperaturas de cocción de 120 y 130 °C.

El aumento de la temperatura de cocción tiene también impacto sobre la neutralización de carga conseguida con los almidones de trigo: cuanto menor es la temperatura de cocción, menor es el impacto sobre los mismos. Debido a este menor impacto, puede añadirse una mayor cantidad de almidón a la pasta de papel. Esto está en notable contraste con los demás almidones probados, concretamente almidones de maíz y almidones de patata con bajo nivel de reticulación.

Tipo de almidón	WWT a 120 °C	WWT a 130 °C	WWT a 140 °C	SZP a 120 °C	SZP a 130 °C	SZP a 140 °C
S11	0,57	0,65	-	-5	-4,3	-
S12	0,57	0,68	0,76	-2,9	-3,4	-3,3
S21	0,55	0,64	0,64	-0,1	-0,1	-0,7
S32	0,44	0,57	0,66	-8,0	-4,8	-1,7
S33	0,47	0,51	0,61	-10,5	-4,1	-3,1
S34	0,50	0,50	0,63	-10,8	-7,6	-2,9

Tabla 9 – Turbidez del agua de vertido y retención de cenizas para una serie de almidones y combinaciones de almidones con 0,8 % de adición de almidón a la producción de papel

Ejemplo 6

Se caracterizaron las propiedades de papel del papel fabricado de acuerdo con el Ejemplo 5. Se midió la resistencia como la longitud de rotura en km de la lámina de papel. Se indica la retención de cenizas respecto al contenido total de cenizas en la pasta de papel como se especifica anteriormente. La retención de cenizas se determina cuantitativamente quemando una muestra de papel en una estufa a 900 °C, a cuya temperatura se reducen todas las sustancias orgánicas a CO_2 y se convierte el relleno de carbonato de calcio en óxido de calcio (CaO) y dióxido de carbono. Se basan las medidas en muestras de papel de 2 g que se secan a 140 °C durante 20 minutos antes de quemar.

Resulta que la longitud de rotura de los almidones de trigo es menor que la de almidones de maíz y patata. La retención de cenizas es mayor para el papel con almidón de trigo que las demás láminas de papel. Se especifican los resultados en la Tabla 10.

Tipo de almidón	Longitud de rotura (km) a 120 °C	Longitud de rotura (km) a 130 °C	Longitud de rotura (km) a 140 °C	RC (%) a 120 °C	RC (%) a 130 °C	RC (%) a 140 °C
S11	3,1	3,2	-	59 %	56 %	-
S12	3,1	3,1	3,3	57 %	54 %	45 %
S21	3,1	3,1	3,0	62 %	55 %	56 %
S32	3,0	3,0	3,3	73 %	62 %	52 %
S33	2,9	2,9	2,9	69 %	65 %	58 %
S34	2,8	2,9	2,9	68 %	66 %	55 %

Tabla 10. Resistencia de rotura (en km) y retención de cenizas (RA en %) para varios almidones

Se cree provisionalmente por los inventores, basándose en estos resultados, que la mera gelatinización parcial e hinchamiento parcial del almidón de trigo da como resultado en la presente memoria que una porción mayoritaria de los grupos catiónicos esté escondida dentro de la molécula o red de almidón, probablemente presente en una estructura de hélice. Solo la porción presente en el exterior de la molécula de almidón está disponible para conexión con fibras aniónicas. Esto conduce a una menor mejora de la resistencia. Los rellenos aniónicos pequeños en la lámina de papel tendrían una alta afinidad por los grupos catiónicos y serían capaces de difundirse en la molécula de almidón, conduciendo a una mayor retención de cenizas. Con un aumento de la temperatura de cocción, puede destruirse la reticulación, dando como resultado un mayor grado de empastamiento y grupos catiónicos más disponibles. Esto da como resultado una menor retención de cenizas, una mayor influencia sobre el potencial zeta de superficie y más interacción con las fibras de papel.

Globalmente, parece que para los almidones de sección final descritos hasta ahora, el uso de menores niveles de reticulación y menores temperaturas de cocción ha sido beneficioso para las propiedades del papel. El almidón de trigo de la presente memoria funciona de diferente modo que los demás almidones; la retención de cenizas aumentada y la probable mejor distribución de cenizas entre las fibras de papel pueden contrarrestar cualquier atracción reducida entre las fibras de papel y el almidón de trigo simplemente gelatinizado parcialmente. Puede ser que en la presente memoria las moléculas de almidón de trigo solo parcialmente gelatinizadas y por ello principalmente hinchadas constituyan separadores de la distancia entre las fibras de papel individuales.

Ejemplo 7

Se llevó a cabo un experimento adicional con otro tipo de papel. En la presente memoria, no se varió simplemente el tipo de almidón, sino también la cantidad de almidón añadida a la pasta de papel. Se hizo uso de almidones y combinaciones de almidones. Se cocieron todos los almidones a 120 °C.

Se añadieron los almidones y combinaciones de almidones a la pasta de papel a concentraciones de 0,8 % y 1,2 %, basadas en los sólidos secos de la pasta de papel de la caja de cabeza. El papel estaba basado en una pasta de papel de 71,4 % de mezcla de fibras, 21,5 % de descartes recubiertos y 7,2 % de GCC diluida con agua corriente hasta una concentración de 0,87 % para combinaciones y 0,81 % para no combinaciones, en todos los casos con una conductividad de 389 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y un SZP= -21,4 mV. El contenido global de relleno era de nuevo de un 16,3 % y el de cenizas de 9,2 %. La mezcla de fibras contenía un 70 % de fibras cortas "de eucalipto" y un 30 % de fibras largas "de pino" refinadas conjuntamente hasta 28 °SR. Se realizó la fabricación de papel a mano (lámina a mano). Se realizó la formación de lámina 60 segundos después de la adición del almidón a la pulpa de papel. Se muestran los resultados en la Tabla 11.

Los resultados demuestran que la turbidez del agua de vertido para los almidones de trigo es comparable a la de almidones de patata catiónicos reticulados. Particularmente, la adición de más de un 0,8 % de almidón a la pasta de papel resulta tener efectos muy beneficiosos sobre la turbidez del agua de vertido. Los resultados con combinaciones de almidones de trigo y patata catiónicos reticulados son muy buenos, porque la turbidez del agua de vertido está a un nivel comparable a la del almidón de patata, pero permite que la turbidez del agua de vertido no dependa sustancialmente de la concentración del almidón añadido.

La carga de la pasta de papel, especificada en mV, confirma que puede añadirse más de un 0,8 % de almidón a la pasta de papel sin alterar el equilibrio entre las cargas positivas y negativas. Parece aquí particularmente que puede añadirse más almidón aumentando el nivel de reticulación. Esto coincide además con la turbidez del agua de vertido, ya que una mayor adición de almidón es también beneficiosa por lo tanto. Los experimentos con las combinaciones de almidones confirman que el potencial zeta de superficie sigue siendo bastante negativo cuando se añade una

combinación de almidones al 1,2 %. Con ello se posibilita una mayor alimentación de almidón. S34* se refiere a los datos sobre el almidón S34 con una alimentación de un 1,5 % en la pasta de papel. Resulta evidente a partir de los datos que la mayor alimentación mejora la turbidez del agua de vertido sin dar lugar a un potencial zeta de superficie positivo.

Tipo de almidón	Turbidez del agua de vertido al 0,8 %	Turbidez del agua de vertido al 1,2 %	Carga de pasta de papel al 0,8 %	Carga de pasta de papel al 1,2 %
S22	0,36	0,36	-6,7	-4,4
S23	0,43	0,40	-9,5	-4,0
S32	0,48	0,39	-9,9	-2,0
S33	0,52	0,42	-12,4	-4,3
S34	0,64	0,58	-15,7	-9,8
S34*	0,52		-5,0	
B4	0,44	0,40	-10,2	-2,7
B10	0,47	0,41	-12,7	-7,9
B11	0,45	0,41	-12,7	-7,2

Tabla 11 – Turbidez del agua de vertido (unidades absolutas a 585 nm) y carga de la pasta de papel (mV) para la fabricación de papel de acuerdo con el Ejemplo 7

Se muestran en la Tabla 12 los resultados de las propiedades del papel, concretamente resistencia/longitud de rotura (en km) y retención de cenizas (RC en %). La mayor alimentación de los almidones conduce generalmente a mejores propiedades del papel. Son particularmente sorprendentes los resultados para las combinaciones de almidón, así como el experimento con alimentación del 1,5 %. Puede verse que, tras el aumento de la alimentación, mejoran tanto la resistencia como la retención de cenizas. Además, resulta que, mediante la comparación de B10 y B11, la relación entre almidón de trigo y almidón de patata no tiene un gran impacto sobre las propiedades resultantes.

Tipo de almidón	Longitud de rotura (km) al 0,8 % de adición	Longitud de rotura (km) al 1,2 % de adición	RC (%) al 0,8 % de adición	RC (%) al 1,2 % de adición
S22	2,9	2,8	80 %	80 %
S23	2,6	2,7	73 %	82 %
S32	2,5	2,4	73 %	82 %
S33	2,4	2,5	68 %	75 %
S34	2,5	2,6	61 %	67 %
S34*	2,8		71 %	
B4	2,8	3,0	72 %	75 %
B10	3,0	2,9	65 %	74 %
B11	2,7	3,0	66 %	73 %

Tabla 12 – Resistencia de rotura y retención de una serie de almidones y combinaciones de almidones con 0,8 % y 1,2 % de adición de almidón a la producción de papel de acuerdo con el Ejemplo 6

Ejemplo 8

Se llevó a cabo un experimento adicional para medir la viscosidad de alta cizalladura de Anton Paar, concretamente la viscosidad medida a 10.000 rpm. Se hizo uso del huso 2 a temperatura ambiente. Para cada tipo de almidón, se determinó la viscosidad tanto después de cocción a chorro a 120 °C (1 minuto) como después de cocción por lotes a

96 °C (30 minutos), como se especifica anteriormente. Los resultados muestran que el comportamiento de los almidones según la invención es en cierta medida opuesto al del almidón de patata: la viscosidad de Anton Paar después de la cocción por lotes es menor que la viscosidad de Anton Paar después de la cocción a chorro.

Almidón	η después de cocción por lotes	η después de cocción a chorro
S21	36,3	23,0
S22	50,9	29,5
S32	7,6	17,3
B4	10,5	18,8

- 5 Tabla 13- Viscosidad η a alta cizalladura para varios almidones después de cocción por lotes a 98 °C y después de cocción a chorro a 120 °C.

Por tanto, para abreviar, la composición de almidón de la invención comprende un almidón catiónico reticulado que está parcialmente hinchado y parcialmente gelatinizado. Preferiblemente tiene un coeficiente de gelatinización gT menor de 0,7, siendo T la temperatura de cocción. La composición de almidón comprende un almidón de trigo o una combinación de un almidón de trigo y otro almidón, por ejemplo un almidón de raíz o tubérculo.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de almidón que comprende un almidón de trigo catiónico, reticulado cocido a chorro parcialmente hinchado y parcialmente gelatinizado, en la que el almidón está reticulado con un reticulante de diéter a una cantidad de 60 a 350 ppm, y en la que el almidón se cuece a chorro a una temperatura en el intervalo de 110-140° C.
2. La composición de almidón según la reivindicación 1, que comprende un almidón catiónico reticulado cocido adicional diferente del almidón de trigo.
3. La composición de almidón según la reivindicación 2, en la que el segundo almidón se elige del grupo de almidones de tubérculo y raíz.
4. La composición de almidón según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el almidón de trigo está presente en al menos un 40 % en peso basado en la cantidad total de almidón.
5. Un proceso de preparación de una composición de almidón reticulado parcialmente gelatinizado y parcialmente hinchado que se ha reticulado con un reticulante de diéter a una cantidad de 60 a 350 ppm mediante cocción a chorro de un almidón de trigo catiónico reticulado a una temperatura en el intervalo de 90-140 °C.
6. El proceso según la reivindicación 5, en el que el almidón se reticula y cationiza en un proceso semiseco.
7. El proceso según la reivindicación 5 o 6, en el que antes de la cocción a chorro se mezcla con el almidón de trigo un segundo tipo de almidón elegido del grupo de almidones de raíz y tubérculo.
8. Uso de la composición de almidón de cualquiera de las reivindicaciones 1-4, u obtenible mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 5-7, como aditivo reforzante en la fabricación de papel, particularmente en el sección húmeda de una máquina de elaboración de papel.
9. Uso según la reivindicación 8, en el que la composición de almidón se carga a una cantidad de al menos un 0,5 % en peso, preferiblemente de 0,8-1,4 %, más preferiblemente de 1,0-1,4 %.