

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 609 017**

51 Int. Cl.:

D21H 17/37	(2006.01)	D21H 21/18	(2006.01)
C08L 3/08	(2006.01)		
C08L 79/02	(2006.01)		
D21H 17/29	(2006.01)		
D21H 17/44	(2006.01)		
D21H 17/45	(2006.01)		
D21H 17/55	(2006.01)		
D21H 17/56	(2006.01)		
D21H 21/06	(2006.01)		
D21H 21/10	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2013 PCT/FI2013/050323**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.09.2013 WO13140046**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2013 E 13718869 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016 EP 2828433**

54 Título: **Método para disolver almidón catiónico, agente para la fabricación de papel y su uso**

30 Prioridad:

23.03.2012 FI 20125334

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

18.04.2017

73 Titular/es:

**KEMIRA OYJ (100.0%)
Porkkalankatu 3
00180 Helsinki, FI**

72 Inventor/es:

**KARPPI, ASKO y
TIRRONEN, ESKO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 609 017 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

Método para disolver almidón catiónico, agente para la fabricación de papel y su uso

La invención se refiere a un método para disolver almidón catiónico de acuerdo con los preámbulos de las reivindicaciones adjuntas.

5 Los almidones catiónicos son bien conocidos en la fabricación de papel. Se usan principalmente en la parte húmeda de la máquina de papel, donde se añaden a la suspensión de fibras antes de la caja de entrada de la máquina de papel. Por ejemplo, se pueden usar como agentes de resistencia en seco y/o contra el repelado o como componentes en composiciones de retención.

10 Normalmente los almidones catiónicos comerciales están en forma de polvo húmedo y típicamente tienen un grado de sustitución (DS) menor que 0,055, esto es, son almidones poco catiónicos. El almidón poco catiónico es relativamente fácil de bombear pero forma una suspensión poco viscosa cuando se mezcla con agua. La suspensión formada es relativamente fácil de bombear. Para hacer al almidón poco catiónico adecuado para ser usado en la fabricación de papel, usualmente se mezcla con agua y después se somete la mezcla a cocción usando métodos de cocción por chorro o en un recipiente. Por ejemplo, en la cocción por chorro la mezcla de almidón se introduce con vapor de agua en un dispositivo de cocción por chorro. La temperatura de cocción en el dispositivo de cocción varía entre 120 y 160°C, dependiendo del tipo de almidón. Típicamente el tiempo de cocción es alrededor de 1 a 2 minutos. El almidón cocido se recoge en un depósito después de separar el vapor de agua y puede ser considerado como almidón disuelto apropiadamente.

20 Los almidones catiónicos que tienen un grado de sustitución (DS) mayor que 0,1 se consideran almidones muy catiónicos y son relativamente solubles en agua fría. Los almidones muy catiónicos con un grado de sustitución mayor que 0,15 son fácilmente solubles en agua fría. Sin embargo, estos almidones son difíciles de disolver, especialmente en cantidades grandes, porque empiezan a disolverse en agua inmediatamente y parte del almidón ya está disuelto incluso antes de que todo el almidón haya entrado en la mezcla. El resultado es que forma fácilmente grumos de diferentes tamaños en lugar de disolverse uniformemente. También forma frecuentemente con agua, a concentraciones industrialmente posibles, diversas masas viscosas similares a un gel, que son difíciles o incluso imposibles de mezclar con los agitadores normales existentes en depósitos mezcladores. Por lo tanto, las concentraciones de almidón típicas usadas son relativamente bajas, menores que 5% en peso. Además, la transferencia de dichos geles viscosos no es posible con equipos normales de bombeo. Así, los almidones muy catiónicos no son adecuados en técnicas convencionales de disolución de almidones que emplean cocción por chorro o cocción en un recipiente. Para disolver almidones muy catiónicos se requieren procedimientos de disolución complicados que emplean, por ejemplo, unidades de disolución de polvos o mezcladoras de cizalladura alta, que han hecho difícil, si no imposible, el manejo de volúmenes a escala industrial de almidón muy catiónico.

35 Sin embargo, los almidones muy catiónicos proporcionan ventajas si se pudieran usar convenientemente en la fabricación de papel. Por lo tanto, se necesita un método sencillo y fácil de disolver apropiadamente almidones catiónicos para permitir su uso en aplicaciones a escala industrial.

Un objeto de esta invención es minimizar o incluso eliminar los inconvenientes de la técnica anterior.

Un objeto de la invención es también proporcionar un método sencillo y económico para disolver apropiadamente almidones muy catiónicos en grandes cantidades.

Otro objeto es proporcionar un agente para la fabricación de papel, que comprenda almidón muy catiónico.

40 Estos objetos se consiguen con la invención que tiene las características presentadas más adelante en la parte caracterizadora de la reivindicación independiente.

Todas las realizaciones y ventajas descritas se aplican tanto a las composiciones como a los procesos de acuerdo con la presente invención, cuando sean aplicables, incluso aunque no siempre se especifique explícitamente.

El método típico de acuerdo con la presente invención para disolver almidón catiónico comprende:

- 45
- obtener una solución acuosa de un polielectrolito que comprende un polímero catiónico sintético, que tiene un valor de la densidad de carga de por lo menos 0,1 meq/g, determinado a pH 3, siendo la concentración del polímero catiónico sintético en el mayor que 2,5% en peso,
 - mezclar la solución acuosa del polielectrolito con almidón catiónico que tiene un grado de sustitución (DS) mayor que 0,1, y
 - 50 – disolver el almidón catiónico en la solución del polielectrolito por calentamiento y/o mezclado.

El agente típico para la fabricación de papel, cartón o productos similares comprende:

- 2-40% en peso de un polímero catiónico sintético que tiene un valor de la densidad de carga de por lo menos 0,1 meq/g, determinado a pH 3,
- 2,5-25% en peso de un almidón catiónico que tiene un grado de sustitución (DS) mayor que 0,1,

5 en el que el agente para la fabricación de papel está en forma de solución y tiene una viscosidad de 50-20.000 mPa.s, medida a 25°C con un viscosímetro Brookfield DVI+. Los valores de los porcentajes en peso se calculan referidos al peso total del agente para la fabricación de papel.

El uso típico de un agente para la fabricación de papel es como agente de control de depósitos, agente de retención o agente de resistencia en seco.

10 Ahora se ha encontrado sorprendentemente que cuando un almidón catiónico no disuelto que tiene un grado de sustitución (DS) mayor que 0,1 se mezcla con una solución de un electrolito y se disuelve por calentamiento y/o mezclado, la mezcla resultante es homogénea y tiene típicamente un valor bajo o moderado de la viscosidad. La mezcla resultante de almidón-polielectrolito es homogénea y puede ser transferida usando equipos de bombeo y tuberías existentes sin peligro de atascos ni obstrucciones. La mezcla resultante, que comprende almidón y polielectrolito, también es adecuada para ser manejada usando técnicas comunes de cocción de almidón para disolver almidón catiónico. Esto hace que disolver almidón muy catiónico, especialmente almidón muy catiónico no degradado, sea mucho más fácil y rápido que antes. También es posible usar equipos de cocción de almidón existentes, con lo que se puede evitar costes de inversión adicionales.

De acuerdo con una realización, el agente la fabricación de papel comprende:

- 20 - 2,5-40% en peso, típicamente 2,5-30% en peso, preferiblemente 5-25% en peso, más preferiblemente 7,5-20% en peso, lo más preferiblemente 7,5-19,5% peso, de polímero catiónico sintético, y
- 2,5-25% en peso, preferiblemente 5-23% en peso, más preferiblemente 7,5-20% en peso, lo más preferiblemente 7,5-19,5% en peso de almidón catiónico.

Los valores de los porcentajes en peso del polímero catiónico y del almidón en el agente para la fabricación de papel se calculan referidos al peso total del agente para la fabricación de papel.

25 De acuerdo con una realización de la invención, la concentración de polímero catiónico en la solución del polielectrolito, antes de mezclar la solución del polielectrolito con el almidón catiónico, por ejemplo, por mezclado, es mayor que 2,5% en peso, preferiblemente mayor que 5% en peso, más preferiblemente mayor que 7,5% en peso, aún más preferiblemente mayor que 10% en peso. La concentración del polímero catiónico en la solución acuosa del polielectrolito, antes de mezclar la solución del polielectrolito con el almidón catiónico, por ejemplo, mediante mezclado, está típicamente en el intervalo de 2,5-40% en peso, preferiblemente de 5-35% en peso, más preferiblemente de 7,5-30% en peso, aún más preferiblemente de 10-25% en peso. Los valores de la concentración se calculan referidos al peso total de sólidos en la solución del polielectrolito. Un incremento de la concentración del polímero catiónico en la solución del polielectrolito mejora la viscosidad de la mezcla resultante. Incluso se ha indicado que una concentración de polímero alrededor o mayor que 15% en peso origina una mezcla, que comprende almidón catiónico y polímero sintético y tiene una viscosidad baja, menor que 500 mPa.s, durante varias horas. Cuando se usa una concentración menor de polímero catiónico, por ejemplo concentraciones alrededor de 2,5-5% en peso, la mezcla resultante es todavía homogénea y fluida, incluso aunque a veces pueda ser relativamente viscosa, pero todavía puede ser manejada por bombas convencionales, como bombas con rotor helicoidal y estator de doble hélice y "bombas Mohn".

40 De acuerdo con una realización de la invención, el agente para la fabricación de papel comprende un polímero catiónico, que es un copolímero de dialquilamina(s) y epiclorhidrina; poli(cloruro de dialquildimetilamonio) (poli-DADMAC); poli(cloruro de metacrilamido-N-propiltrimetilamonio) (poli-APTAC); poli(cloruro de metacrilamido-N-propiltrimetilamonio) (poli-MAPTAC); resina de poliamidoamina-epiclorhidrina; polietilenimina; polivinilformamida/polivinilamina; poli(acrilamida catiónica, como un copolímero de acrilamida y DADMAC, APTAC y/o MAPTAC; o cualquier mezcla de los citados polímeros.

45 De acuerdo con una realización de la invención, la solución del polielectrolito comprende un polímero catiónico sintético, que es un copolímero de dialquilamina(s) y epiclorhidrina, como un copolímero de dimetilamina y/o dietilamina y epiclorhidrina. El copolímero de dialquilamina(s) y epiclorhidrina puede ser lineal o entrecruzado. Además, la solución del polielectrolito puede comprender alternativamente un polímero catiónico sintético, que es poli(cloruro de dialquildimetilamonio) (poli-DADMAC), poli(cloruro de -N-propiltrimetilamonio) (poli-APTAC), poli(cloruro de metilacrilamido-N-propiltrimetilamonio) (poli-MAPTAC), resina de poliamidoamina-epiclorhidrina (resina PAAE), polietilenimina y/o polivinilformamida/polivinilamina. La polivinilformamida/polivinilamina puede estar hidrolizada en un grado de 5-100%. Los polímeros catiónicos sintéticos se usan típicamente en forma líquida.

55 De acuerdo con otra realización de la invención, la solución del polielectrolito comprende un polímero catiónico sintético, que es una poli(acrilamida catiónica (CPAM) en forma líquida, estable hidrolíticamente, por ejemplo, un copolímero de DADMAC y acrilamida, un copolímero de APTAC y acrilamida, un copolímero de MAPTAC y

5 acrilamida o un copolímero de acrilamida y cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), cloruro de acrilamido-N-propiltrimetilamonio (APTAC) y/o cloruro de metacrilamido-N-propiltrimetilamonio (MAPTAC). La cationicidad de la poliacrilamida catiónica es mayor que 1% en moles, preferiblemente mayor que 3% en moles, más preferiblemente mayor que 5% en moles. La cationicidad de la poliacrilamida catiónica puede estar en el intervalo de 1-50% en moles, preferiblemente de 3-40% en moles, más preferiblemente de 5-20% en moles.

10 De acuerdo con una realización preferida de la invención, el polímero catiónico sintético es un copolímero de dimetilamina y epíclorhidrina, lineal o entrecruzado. El agente de entrecruzamiento puede ser alquilendiamina, dialquilentriamina o compuestos similares. Más preferiblemente, el polímero catiónico sintético es un copolímero de dimetilamina y epíclorhidrina, entrecruzado con etilendiamina. De acuerdo con una realización de la invención, el polímero catiónico sintético comprende cantidades aproximadamente equimolares de epíclorhidrina y dimetilamina y 0,2-3% en moles de etilendiamina como agente de entrecruzamiento.

15 De acuerdo con una realización de la invención, la solución acuosa del polielectrolito comprende un polímero catiónico sintético que tiene un valor de la densidad de carga de aproximadamente 0,1-23 meq/g, preferiblemente de aproximadamente 0,2-13 meq/g, más preferiblemente de aproximadamente 0,3-10 meq/g, determinado a pH 3. De acuerdo con una realización de la invención, la solución acuosa del polielectrolito comprende un polímero catiónico sintético que tiene un valor de la densidad de carga de 0,1-23 meq/g, preferiblemente de 0,2-13 meq/g, más preferiblemente de 0,3-10 meq/g, determinado a pH 3. La densidad de carga de un polímero catiónico sintético se determina por valoración de la carga usando el método de valoración Múlek y polímeros estándar como patrones de la valoración, como se describe en la sección experimental de esta solicitud.

20 El polímero catiónico sintético puede tener típicamente un peso molecular medio (MW) en el intervalo de 1.000-2.500.000 daltons, preferiblemente de 5.000-2.000.000 daltons, más preferiblemente de 10.000-1.500.000 daltons, lo más preferiblemente de 50.000-1.000.000 daltons. El peso molecular medio se determina usando métodos conocidos de cromatografía de gel.

25 En el contexto de la presente solicitud, el término "almidón catiónico" significa almidón que ha sido modificado por cationización. El almidón catiónico de la presente invención está en forma no disuelta, típicamente en forma de polvo húmedo y/o material húmedo en partículas, antes de mezclarlo con la solución del polielectrolito. Por ejemplo, el porcentaje de humedad en un polvo húmedo de almidón puede ser hasta 30-40%. El contenido de sólidos secos de almidón catiónico no disuelto, en forma de polvo húmedo no disuelto, puede ser mayor que 60% en peso, preferiblemente mayor que 70% en peso, más preferiblemente mayor que 75% en peso, lo más preferiblemente mayor que 80% en peso. De acuerdo con una realización de la invención, se seleccionan almidones botánicos adecuados, por ejemplo, del grupo que comprende almidón de patata, almidón de arroz, almidón de maíz, almidón de maíz céreo, almidón de trigo, almidón de cebada, almidón de boniato y almidón de tapioca, prefiriéndose el almidón de patata. Los almidones adecuados tienen un contenido de amilopectina mayor que 70%, preferiblemente mayor que 75%. De acuerdo con una realización de la invención, el almidón catiónico es preferiblemente no degradado y/o exento de entrecruzamientos.

35 El almidón puede ser cationizado por cualquier método adecuado. Preferiblemente el almidón se cationiza usando cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio o cloruro de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamonio. También es posible cationizar almidón usando derivados catiónicos de acrilamidas, como cloruro de acrilamido-N-propiltrimetilamonio (APTAC).

40 La cationicidad de un almidón catiónico se puede definir usando el grado de sustitución (DS). El grado de sustitución define cuántos grupos sustituidos están contenidos en el almidón catiónico, calculado por unidad de anhidroglucosa del almidón. El grado de sustitución de un almidón catiónico cationizado por cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio se calcula típicamente usando el contenido de nitrógeno en almidón catiónico seco, que no contenga ningún otro origen de nitrógeno más que los grupos de amonio cuaternario. El contenido de nitrógeno se determina típicamente usando el conocido método de Kjeldahl. El grado de sustitución de almidón catiónico, que ha sido cationizado por cloruro de 2,3-epoxipropildimetilamonio, se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$DS = [162 \times \text{porcentaje de N}] / [1.400 - \text{porcentaje de N} \times 151,6]$$

50 en la que 162 es el peso molecular de una unidad de anhidroglucosa (AHG), el porcentaje de nitrógeno es el contenido de nitrógeno en tanto por ciento, 1.400 es el peso atómico del nitrógeno multiplicado por 100 y 151,6 es el peso molecular del cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio. De acuerdo con una realización de la invención, el almidón catiónico tiene un grado de sustitución (DS) en el intervalo de 0,1 a 1,0, preferiblemente de 0,11 a 0,7, más preferiblemente de 0,12 a 0,5, lo más preferiblemente de 0,13 a 0,3.

55 La concentración de polímero catiónico en la solución del polielectrolito, antes de formar la mezcla del almidón y la solución, depende y se selecciona de acuerdo con la cationicidad, esto es, el grado de sustitución, del almidón. Por ejemplo, una concentración adecuada del polímero catiónico puede ser mayor que 2,5 en almidón catiónico que tenga un grado de sustitución (DS) de 0,1 a 0,15, mayor que 5% en almidón catiónico que tenga un grado de sustitución (DS) de 0,15 a 0,2, mayor que 7,5% en almidón catiónico que tenga un grado de sustitución (DS) de 0,2 a 0,3, mayor que 10% en almidón catiónico que tenga un grado de sustitución (DS) mayor que 0,3.

El almidón catiónico puede tener una densidad de carga de 0,56-3,2 meq/g de almidón catiónico puro, preferiblemente de 0,62-2,6 meq/g de almidón catiónico puro, más preferiblemente de 0,67-2,1 meq/g de almidón catiónico puro, lo más preferiblemente de 0,72-1,45 meq/g de almidón catiónico puro. La densidad de carga de un almidón catiónico se determina usando la siguiente ecuación:

$$5 \quad \text{Densidad de carga} = (\text{Porcentaje de N} \times 10) / 14$$

en la que el porcentaje de nitrógeno es el contenido de nitrógeno en tanto por ciento, determinado usando el método de Kjeldahl, y 14 es el peso atómico del nitrógeno.

10 El almidón catiónico puede ser degradado o no degradado. Se obtiene almidón degradado sometiendo el almidón catiónico a degradación oxidante, térmica, ácida o enzimática, prefiriéndose la degradación oxidante. Como agentes oxidantes se pueden usar hipoclorito, peroxodisulfato, peróxido de hidrógeno o sus mezclas. De acuerdo con una realización preferida de la invención, el almidón que se usa es almidón catiónico en el que por lo menos 75% en peso del almidón tiene un peso molecular medio (MW) mayor que 5.000.000 daltons, preferiblemente mayor que 7.500.000 daltons, más preferiblemente mayor que 10.000.000 daltons. El peso molecular se determina usando métodos conocidos de cromatografía de gel.

15 En caso de usar almidón catiónico degradado, se prefiere que la concentración del polímero en la solución del polielectrolito sea mayor que 5% en peso, antes de mezclar el almidón con la solución del polielectrolito.

20 En una realización de la invención, la estructura principal del almidón es preferiblemente no degradada o no entrecruzada. Almidones catiónicos no degradados adecuados se describen, por ejemplo, en el documento EP 2192228. Almidones catiónicos no degradados que tienen propiedades adecuadas se describen también en el documento GB 2063282 o en el artículo de Hellwig et al., Production of Cationic Starch Ethers Using Improved Dry Process, Starch/Starke 44 (1992), 69-74.

25 En una realización de la invención, el almidón catiónico se dispersa primero en la solución del polielectrolito para evitar la formación de grumos viscosos de gel. La temperatura de la solución del polielectrolito puede variar en el intervalo de 0-45°C. Preferiblemente la temperatura de la solución del polielectrolito se ajusta a un valor menor que 40°C, preferiblemente menor que 30°C, antes de la adición del almidón catiónico. Típicamente la temperatura de la solución del polielectrolito se ajusta a 10-30°C. Cuando se dispersa el almidón catiónico en la solución del polielectrolito, la mezcla resultante permanece homogénea y fluida. La viscosidad de la mezcla resultante permanece también al nivel adecuado, por lo que la mezcla puede ser agitada por agitadores industriales convencionales y transferida por bombas convencionales, como bombas Mohn. Así, la mezcla resultante de almidón-polielectrolito puede ser manejada fácilmente también en cantidades grandes.

30 De acuerdo con una realización preferida de la invención, la viscosidad de la mezcla resultante obtenible por el método de acuerdo con la presente invención permanece a un nivel de 5-50.000 mPa.s, preferiblemente de 10-10.000 mPa.s, más preferiblemente de 15-5.000 mPa.s, medida a 25°C con un viscosímetro Brookfield RVI+, equipado con adaptador de muestras pequeñas (SSA) con un husillo 18 o 31. Se usa el husillo 18 para mezclas con un valor de la viscosidad de 5-500 mPa.s y el husillo 31 para mezclas con valores de la viscosidad mayores que 500 mPa.s. Se usa la velocidad máxima posible de rotación del husillo. La viscosidad de la mezcla resultante se mantiene dentro de los límites antes definidos durante por lo menos 30 minutos, preferiblemente durante por lo menos 60 minutos, más preferiblemente durante por lo menos 90 minutos, lo más preferiblemente durante por lo menos 120 minutos, frecuentemente incluso durante por lo menos 180 minutos, que es típicamente un tiempo adecuado para aplicaciones prácticas de fabricación.

35 El almidón muy catiónico, que está disperso en la solución del polielectrolito, se puede disolver mediante técnicas de cocción convencionales, que se usan comúnmente para disolver almidones poco catiónicos, como cocción por chorro o cocción en un recipiente. Estas técnicas de cocción son bien conocidas por los expertos en la materia y no se explican aquí con detalle. De acuerdo con una realización de la invención, se disuelve almidón catiónico en la solución del polielectrolito calentando usando cocción por vapor de agua, como cocción por chorro, a una temperatura de 110-180°C, o usando cocción en un recipiente, por ejemplo, a una temperatura mayor que 90°C.

40 El agente para la fabricación de papel tiene típicamente una viscosidad en el intervalo de 50-20.000 mPa.s, preferiblemente de 100 a 10.000 mPa.s, más preferiblemente de 200-5.000 mPa.s, medida a 23°C con un viscosímetro Brookfield RVI+, equipado con adaptador de muestras pequeñas (SSA), con un husillo 18 o 31. Se usa el husillo 18 para mezclas con valores de la viscosidad de 5-500 mPa.s y el husillo 31 para mezclas con valores de la viscosidad mayores que 500 mPa.s. Se usa la velocidad máxima de rotación posible del husillo. Si la velocidad de rotación elegida es demasiado rápida, la medición no da resultados.

Típicamente el pH del agente para la fabricación de papel que comprende almidón catiónico y polímero catiónico está en el intervalo de 3-9, preferiblemente de 4-8.

55 El agente para la fabricación de papel es típicamente homogéneo en el sentido de que pasa a través de un filtro de 300 mm a una presión de 3 bares, por ejemplo, el agente se puede bombear a través de un filtro metálico de 300 mm usando una presión de 3 bares.

De acuerdo con una realización, el agente para la fabricación de papel se usa en una cantidad de 50-5.000 g/tonelada de papel, preferiblemente de 100-3.000 g/tonelada de papel, más preferiblemente de 200-2.000 g/tonelada de papel y lo más preferiblemente de 250-1.500 g/tonelada de papel.

Sección experimental

5 Los siguientes ejemplos no limitativos ilustran algunas realizaciones de la presente invención.

En los siguientes experimentos el valor del grado de sustitución (DS) se determina en base del contenido de nitrógeno unido, que se determina en muestras de almidón purificado.

10 La purificación de muestras de almidón se realiza de la manera siguiente: se suspenden 5 g de la muestra de almidón catiónico en 250 ml de un disolvente que comprende 70% en peso de etanol y 30% en peso de agua desionizada. Se agita la suspensión obtenida con un agitador magnético durante 2 horas. Se filtra la solución y se recoge la torta del filtro. Las etapas de puesta en suspensión, agitación y filtración se repiten dos veces. Después, el almidón purificado se seca en una estufa a 115°C durante 20 horas. El contenido de nitrógeno de la muestra purificada se determina por el método de Kjeldahl.

15 En los siguientes experimentos la densidad de carga de polímeros catiónicos sintéticos se determina con un detector de carga de partículas Mutek PCD 03 a pH 3, equipado con tres sistemas de valoración Mutek PCD T3 y usando como agente de valoración polietilensulfonato sódico 0,001 N. La densidad de carga se expresa en meq/g de producto seco.

Experimento 1

20 Preparación de una mezcla acuosa de almidón catiónico y solución de polielectrolito que comprende un copolímero de dimetilamina y epíclorhidrina y cocción de la mezcla

En el experimento 1 se usaron los siguientes materiales:

Almidón, S1: polvo de almidón catiónico (amilopectina) de patata, contenido de sustancia seca 85,4%, contenido de nitrógeno 1,45%, pH 6,6 (solución acuosa del 10%), densidad calculada de carga 1,0 meq/g.

25 Polímero catiónico sintético, P1: solución acuosa de copolímero de dimetilamina y epíclorhidrina, contenido de sustancia seca 50,4%, viscosidad 710 mPa.s, pH 4,8, densidad determinada de carga 7,3 meq/g de producto seco a pH 3, determinada como se ha descrito anteriormente.

30 Se mezclan 59,5 g de solución acuosa del polímero catiónico sintético P1 y 205 g de agua desionizada en un reactor equipado con un agitador mecánico y un baño de agua para calentar y obtener una solución del polielectrolito. La solución del polielectrolito se agita con un agitador del tipo de paletas con una velocidad de rotación de 300 rpm. La temperatura del baño de agua y de la solución es 25°C. Después se mezclan 35,1 g del polvo de almidón S1 en la solución del polielectrolito y se forma una mezcla poco viscosa. Se calienta después el baño de agua de 25 a 98°C durante aproximadamente 15 minutos. Se incrementa la temperatura de la mezcla en el reactor de 25 a 95°C en aproximadamente 30 minutos. Cuando se incrementa la temperatura de la mezcla, también se incrementa la viscosidad y la suspensión de aspecto turbio empieza a convertirse en una solución transparente. Cuando la temperatura ha alcanzado 95°C, se agita la mezcla durante 30 minutos. El agua evaporada se reemplaza con agua desionizada caliente. Cuando se ha completado el tiempo de agitación, se dispersa la mezcla resultante de almidón/polímero durante 2 minutos con un molino de laboratorio de dispersión Kady LT 2.000 con estator-rotor de alta velocidad, usando aproximadamente el 60% de la velocidad máxima a una temperatura de aproximadamente 95-100°C. El agua evaporada se reemplaza con agua desionizada. Se obtiene una solución transparente amarillenta. El contenido de sólidos es 19,4%, la viscosidad es 480 mPa.s a 25°C medida con un viscosímetro Brookfield DVI+ equipado con SSA con un husillo 18, velocidad de rotación 6 rpm y pH 5,6.

40 De acuerdo con el experimento 1, se puede mezclar convenientemente almidón catiónico usando una solución acuosa de polielectrolito que comprende un copolímero de dimetilamina y epíclorhidrina, y después se puede disolver fácilmente mediante un procedimiento normal de cocción de almidón.

45 Experimento 2

Preparación de una mezcla acuosa de almidón catiónico y solución de polielectrolito que comprende polietilenimina y cocción de la mezcla

En el experimento 2 se usaron los siguientes materiales:

Almidón, S1: definido anteriormente.

50 Polímero catiónico sintético, P2: solución acuosa de polietilenimina, contenido de sustancia seca 25,1%, viscosidad 420 mPa.s, pH 8,2, densidad determinada de carga 9,9 meq/g de producto seco a pH 3, determinada como se ha descrito anteriormente.

El procedimiento es similar al del experimento 1. Se mezclan 120 g de solución acuosa del polímero P2 y 145 g de agua desionizada en un reactor equipado con un agitador para obtener una solución del polielectrolito. Se mezclan 35,1 g de polvo de almidón S1 en la solución del polielectrolito. Primero se forma una suspensión poco viscosa y después se disuelve el almidón usando el mismo procedimiento de calentamiento y agitación dado en el experimento 1. Cuando se ha completado la disolución, se obtiene una solución transparente amarilla. El contenido de sólidos secos es 19,5% y la viscosidad es 800 mPa.s a 25°C, medida con un viscosímetro Brookfield DVI+, husillo 31, velocidad de rotación 30 rpm y pH 7,8.

De acuerdo con el experimento 2, se puede mezclar convenientemente almidón catiónico usando una solución de polielectrolito que comprende polietilenimina y después se puede disolver fácilmente por un procedimiento normal de cocción de almidón.

Experimento 3

Preparación de una mezcla acuosa de almidón catiónico y soluciones de polielectrolito que comprenden diferentes cantidades de copolímero de dimetilamina y epíclorhidrina. En el experimento 3 se usaron los siguientes materiales:

Almidón, S1: definido anteriormente.

Polímero catiónico sintético, P1, definido anteriormente. .

Se prepara una serie de mezclas de almidón-polímero con diferentes concentraciones de polímero (véase la tabla 1). Se diluye con agua a 25°C una solución acuosa de polielectrolito que comprende el polímero P1. Se añade después almidón S1 a la solución y se mezcla durante 5 minutos. Se mide la viscosidad de la mezcla resultante. La concentración de almidón catiónico en la mezcla final es 10% en cada mezcla, excepto en la mezcla 3-6, que no contiene almidón.

Tabla 1

Composiciones usadas en el experimento 3. (S1 = almidón, P1 = polímero catiónico sintético)

Mezcla	Dosis de P1	Agua	Concentración de P1 antes de dosificar S1	Dosis de S1	Mezcla total	Viscosidad	Sólidos secos
Número	(g)	(g)	(%)	(g)	(g)	(mPa.s)	(%)
3-1	59,5	205,3	11,3	35,1	300	500	19,9
3-2	44,6	220,2	8,5	35,1	300	2.700	17,4
3-3	29,8	235,1	5,7	35,1	300	7.500	14,9
3-4	14,9	250,0	2,8	35,1	300	31.400	12,4
3-5	0,0	204,9	0,0	35,1	300	gel heterogéneo.	no medidos.
3-6	59,5	240,5	10,0	0,0	300	37	10,0

En la tabla 1 se puede ver que la cantidad de polímero catiónico tiene influencia sobre la solubilidad del almidón catiónico. Si la concentración del polímero es menor que aproximadamente 5% en peso, se incrementa rápidamente la viscosidad de la mezcla resultante. Sin embargo, incluso con una concentración del polímero de 2,8% en peso, la mezcla es homogénea y se puede manejar con equipo normal de bombeo. La mezcla 3-5, que no contiene polímero, forma un gel heterogéneo, que contiene grumos. Dicho gel es extremadamente difícil y poco práctico para manejarlo en grandes volúmenes.

Experimento 4

Efecto de diferentes polímeros catiónicos presentes en la solución del polielectrolito sobre la viscosidad de la mezcla resultante en función del tiempo

En el experimento 4 se usaron los siguientes materiales:

Almidón, S2: polvo de almidón catiónico de patata, contenido de sólidos secos 87%, contenido de nitrógeno 1,55, pH 5,5 (solución acuosa del 10%), densidad calculada de carga 1,1 meq/g,

Polímeros sintéticos catiónicos:

P1, P2: definidos anteriormente,

P3: solución acuosa de poli-DADMAC, contenido de sólidos secos 41,2%, viscosidad 1.800 mPa.s, pH 4,9, densidad determinada de carga 6,8 meq/g de producto seco a pH 3, determinada como se ha descrito anteriormente.

P4: producto de polivinilamina, solución acuosa con un contenido de sólidos secos de 31,2%, viscosidad 420 mPa.s, grado de hidrólisis 70%, peso molecular medio aproximadamente 100.000 daltons, pH 9,7, densidad determinada de carga 7,0 meq/g de producto seco a pH 3, determinada como se ha descrito anteriormente.

Las mezclas se preparan de acuerdo con la tabla 2 de la siguiente manera:

Se prepara una solución acuosa de polielectrolito diluyendo polímero catiónico sintético con agua a aproximadamente 25°C. Se dosifica después almidón en la solución del polielectrolito, se ajusta el pH de la mezcla entre 4,5 y 7, si fuera necesario, con ácido sulfúrico del 25% y se mezcla durante 5 minutos, velocidad de mezclado 300 rpm. Se mide la viscosidad de la mezcla resultante. Se mezcla más la mezcla, velocidad del mezclado 100 rpm. Se mide de nuevo la viscosidad de la mezcla después de mezclar durante 30 minutos y después de mezclar durante 2 horas. En la tabla 3 se muestran los valores medidos de la viscosidad. La concentración de almidón catiónico y de polímero sintético es 15% en todas las mezclas, excepto en la mezcla 4-5 que no contiene polímero.

Tabla 2

Composiciones del experimento 4

Mezcla	Producto P	Dosis del producto P	Agua	Concentración del producto P antes de dosificar S2	Dosis de S2	Mezcla total	Sólidos secos en la mezcla	pH
número		(g)	(g)	(%)	(g)	(g)	(%)	3,5
4-1	P1	89,3	159	18,1	51,7	300	29,9	4,6
4-2	P3	109	139	18,1	51,7	300	30,0	5,9
4-3	P2	179	69,7	18,1	51,7	300	30,0	5,3
4-4	P4	144	104	18,1	51,7	300	29,9	4,5
4-5	-	0	248	0	51,7	300	15,1	4,5

Tabla 3

Valores medidos de la viscosidad de diferentes composiciones de mezclas de la tabla 2 en función del tiempo de agitación

Mezcla	Viscosidad de la mezcla	Viscosidad después de mezclar durante 30 minutos	Viscosidad después de mezclar durante 120 minutos
número	(mPa.s)	(mPa.s)	(mPa.s)
4-1	1.380	3.200	3.860
4-2	4.200	8.400	14.000
4-3	4.170	6.980	13.800
4-4	6.300	13.700	68.000
4-5	gel	gel	gel

Los resultados de la tabla 3 muestran que los polímeros catiónicos sintéticos disminuyen los valores de la viscosidad de mezclas que comprenden almidón catiónico. El efecto conseguido usando polímero catiónico puede durar hasta 2 horas, que es tiempo suficiente en la práctica desde el punto de vista de su manejo. Incluso en el caso en que se obtengan valores mayores de la viscosidad, como se ve en la composición 4-4, la propia mezcla es homogénea y puede ser transferida por equipo adecuado de bombeo. La mezcla 4-5, que no contiene polímero catiónico, forma inmediatamente un gel muy viscoso. La viscosidad del gel formado no se puede medir y la mezcla 4-5 no puede ser manejada fácilmente en la práctica en grandes cantidades.

Experimento 5

Efecto de diferentes almidones catiónicos sobre la viscosidad de la mezcla resultante de almidón-polielectrolito en función del tiempo

ES 2 609 017 T3

En el experimento 5 se usan los siguientes materiales:

Almidones:

S1, S2: definidos anteriormente

5 S3: almidón catiónico de patata, contenido de sólidos secos 84,9%, contenido de nitrógeno 1,2%, pH 5,3 (solución acuosa del 10%), densidad calculada de carga 0,86 meq/g.

S4: polvo de almidón catiónico de tapioca, contenido de sólidos secos 88,5%, contenido de nitrógeno 1,4, pH 5,5 (solución acuosa del 10%), densidad calculada de carga 1,0 meq/g.

S5: almidón catiónico, amilopectina, de patata, contenido de sólidos secos 86,2%, contenido de nitrógeno 2,0%, pH 6,4 (solución acuosa del 10%), densidad calculada de carga 1,4 meq/g.

10 Polímero catiónico sintético, P1: definido anteriormente

Las mezclas se preparan de acuerdo con la tabla 4 de la siguiente manera:

15 Se diluye una solución acuosa del polímero P1 con agua a aproximadamente 25°C. Se dosifica después almidón en la solución obtenida de polielectrolito, se ajusta el pH de la mezcla entre 4,5 y 7, si fuera necesario, con ácido sulfúrico del 25%, y se mezcla durante 5 minutos, velocidad de mezclado 300 rpm. Se mide la viscosidad de la mezcla resultante. Se mezcla más la mezcla, velocidad de mezclado 100 rpm. Se mide de nuevo la viscosidad de la mezcla después de mezclar durante 30 minutos y después de mezclar durante 2 horas. En la tabla 5 se muestran los valores medidos de la viscosidad.

Tabla 4

Mezclas del experimento 5

Mezcla	Producto P	Dosis del producto P	Agua	Concentración de P antes de dosificar producto S	Producto S	Dosis del producto S	Mezcla total
número		(g)	(g)	(%)		(g)	(g)
5-1	P1	89,3	157,7	18	S3	53,0	300
5-2	P1	89,3	159,9	18	S4	50,8	300
5-3	P1	89,3	159,0	18	S2	51,7	300
5-4	P1	89,3	158,0	18	S1	52,7	300
5-5	P1	89,3	158,5	18	S5	52,2	300
5-6	-	0	247,0	0	S3	53,0	300
5-7	-	0	249,2	0	S4	50,8	300
5-8	-	0	248,3	0	S2	51,7	300
5-9	-	0	247,3	0	S1	52,7	300
5-10	-	0	247,8	0	S5	52,2	300

20

Tabla 5

Valores medidos de la viscosidad de las diferentes composiciones de mezclas de la tabla 4 en función del tiempo de agitación

Mezcla	Sólidos secos de la mezcla	pH	Viscosidad de la mezcla	Viscosidad después de mezclar durante 30 minutos	Viscosidad después de mezclar durante 120 minutos
número	(%)		(mPa.s)	(mPa.s)	(mPa.s)
5-1	30	4,9	73	72	72
5-2	30	5,4	106	138	215

Mezcla	Sólidos secos de la mezcla	pH	Viscosidad de la mezcla	Viscosidad después de mezclar durante 30 minutos	Viscosidad después de mezclar durante 120 minutos
5-3	30	5,3	1.380	3.200	3.860
5-4	30	5,5	71	74	105
5-5	30	5,4	1.130	1.430	1.760
5-6	15	4,8	~1.500	gel	gel
5-7	15	5,9	gel	gel	gel
5-8	15	4,5	gel	gel	37.000
5-9	15	5,9	gel	gel	gel
5-10	15	5,7	gel	gel	gel

Los resultados muestran que el polímero catiónico disminuye significativamente la viscosidad de mezclas que comprenden almidones muy catiónicos. Las mezclas 5-6 a 5-10, que no contienen polímero catiónico, forman inmediatamente geles muy viscosos. La viscosidad de los geles formados no se puede medir y las composiciones no pueden ser manejadas fácilmente en la práctica en grandes cantidades.

5 Experimento 6

Efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución de almidón en mezclas de almidón-políelectrolito

En el experimento 6 se usan los siguientes materiales:

Almidones, S2, S3, definidos anteriormente

Polímero catiónico sintético, P1: definido anteriormente,

10 Las mezclas se preparan de acuerdo con la tabla 6 de la siguiente manera:

Se diluye una solución acuosa del polímero P1 con agua y se calienta hasta una temperatura objetivo de aproximadamente 25°C o de aproximadamente 40°C y se mantiene a la temperatura objetivo elegida durante todo el experimento. Se dosifica almidón en la solución obtenida de polielectrolito, se ajusta el pH de la mezcla entre 4,5 y 7, si fuera necesario, con ácido sulfúrico del 25% y se mezcla durante 5 minutos, velocidad de mezclado 300 rpm. Se mide la viscosidad de la mezcla. Se mezcla más la mezcla, velocidad de mezclado 100 rpm. Se mide de nuevo la viscosidad de la mezcla después de mezclar durante 30 minutos y después de mezclar durante 2 horas. En la tabla 7 se muestran los valores medidos de la viscosidad.

Tabla 6

Mezclas del experimento 6

Mezcla	Producto P	Dosis del producto P	Agua	Concentración de P antes de dosificar producto S	Temperatura	Producto S	Dosis del producto S	Mezcla total
número		(g)	(g)	(%)	(°C)		(g)	(g)
6-1	P1	89,3	157,7	18	25	S3	53,0	300
6-2	P1	89,3	157,7	18	40	S3	53,0	300
6-3	P1	89,3	159,0	18	25	S2	51,7	300
6-4	P1	89,3	159,0	18	40	S2	51,7	300
6-5	-	0	247,0	0	25	S3	53,0	300
6-6	-	0	247,0	0	40	S3	53,0	300
6-7	-	0	248,3	0	25	S2	51,7	300
6-8	-	0	248,3	0	40	S2	51,7	300
6-9	P1	149	99,5	30	40	S2	51,7	300

Tabla 7

Valores medidos de la viscosidad de las diferentes composiciones de mezclas de la tabla 6 en función del tiempo de agitación

Mezcla	Sólidos secos de la mezcla	pH	Viscosidad de la mezcla	Viscosidad después de mezclar durante 30 minutos	Viscosidad después de mezclar durante 120 minutos
número	(%)		(mPa.s)	(mPa.s)	(mPa.s)
6-1	30	4,8	73	72	72
6-2	30	4,7	91	140	139
6-3	30	5,3	1.380	3.200	3.860
6-4	30	5,1	8.300	13.500	15.800
6-5	15	4,8	~1.500	gel	gel
6-6	15	4,8	gel	gel	gel
6-7	15	4,5	gel	gel	37.000
6-8	15	4,5	gel	63.500	15.200
6-9	40	5,3	960	1.900	1.960

- 5 Los resultados muestran que la viscosidad de las mezclas de almidón/polielectrolito se incrementa cuando se incrementa la temperatura. El incremento de la viscosidad se puede retrasar incrementando la concentración del polímero, como se mostrará en el experimento 7. Las mezclas 6-5 a 6-8, que no contienen polímero catiónico, forman inmediatamente geles muy viscosos. La viscosidad de los geles formados no se puede medir y las composiciones no pueden ser manejadas fácilmente en la práctica en grandes cantidades.

Experimento 7

- 10 Efecto de la concentración del polímero sobre la viscosidad de mezclas de almidón/polielectrolito.

En el experimento 7 se usan los siguientes materiales:

Almidón, S1, definido anteriormente

Polímeros catiónicos sintéticos:

P1, P2, P3, P4, definidos anteriormente

- 15 P5: solución acuosa de copolímero de ácido adípico y dietilamina, contenido de sólidos secos 40,2%, viscosidad 55 mPa.s, densidad determinada de carga 4,3 meq/g de producto seco a pH 3, determinada como se ha descrito anteriormente

- 20 P6: solución acuosa de poli(acrilamida) catiónica, copolímero de acrilamida y DADMAC, contenido de sólidos secos 26,1%, pH 3,6, viscosidad 10 mPa.s, densidad determinada de carga 0,32 meq/g de producto seco a pH 3, determinada como se ha descrito anteriormente

Las mezclas se preparan de acuerdo con la tabla 8 de la siguiente manera:

- 25 Se diluye una solución acuosa de los polímeros con agua a aproximadamente 25°C. Se dosifica después el almidón en la solución obtenida de polielectrolito, se ajusta el pH de la mezcla entre 4,5 y 7, si fuera necesario, con ácido sulfúrico del 25% y se mezcla durante 5 minutos (velocidad de mezclado 300 rpm). Se mide la viscosidad de la mezcla. Se mezcla más la mezcla (velocidad de mezclado 100 rpm). Se mide de nuevo la viscosidad de la mezcla después de mezclar durante 30 minutos y después de mezclar durante 2 horas. En la tabla 3 se muestran los valores medidos de la viscosidad. La concentración del almidón catiónico y de los polímeros sintéticos es 15% en todas las mezclas, excepto en la mezcla 7-11 que no contiene polímero. En la tabla 9 se muestran los valores medidos de la viscosidad.

- 30 Los resultados muestran que el polímero catiónico disminuye eficazmente la disolución del almidón catiónico, incluso la poli(acrilamida) poco catiónica es eficaz como agente dispersante. La mezcla 7-11, que no contiene polímero catiónico, forma inmediatamente un gel muy viscoso. La viscosidad del gel formado no se puede medir y la composición no puede ser manejada fácilmente en la práctica en grandes cantidades.

Tabla 8
Mezclas del experimento 7

Mezcla	Producto P	Dosis del producto P	Agua	Concentración de P antes de dosificar el producto S	Producto S	Dosis del producto S	Mezcla total	Sólidos secos de la mezcla	pH
número		(g)	(g)	(%)	S1	(g)	(g)	(%)	
7-1	P1	89,3	158,0	18,2	S1	52,7	300	30	5,5
7-2	P3	109,2	138,1	18,2	S1	52,7	300	30	5,1
7-3	P2	179,3	68,0	18,2	S1	52,7	300	30	5,8
7-4	P4	144,2	103,1	18,2	S1	52,7	300	30	5,6
7-5	P1	74,4	199,2	13,7	S1	26,3	300	20	5,3
7-6	P3	91,0	182,6	13,7	S1	26,3	300	20	5,1
7-7	P2	149,4	124,3	13,7	S1	26,3	300	20	5,6
7-8	P4	120,2	153,5	13,7	S1	26,3	300	20	5,3
7-9	P5	145,9	127,7	13,7	S1	26,3	300	20	4,5
7-10	P6	143,7	130,0	13,7	S1	26,3	300	20	4,5
7-11	-	0	247,3	0	S1	52,7	300	15	6,3

Tabla 9

Valores medidos de la viscosidad de las diferentes composiciones de mezclas de la tabla 7 en función del tiempo de agitación

5

Mezcla	Sólidos secos en la mezcla	pH	Viscosidad de la mezcla	Viscosidad después de mezclar durante 30 minutos	Viscosidad después de mezclar durante 120 minutos
número	(%)		(mPa.s)	(mPa.s)	(mPa.s)
7-1	30	5,5	71	74	105
7-2	30	5,1	216	218	256
7-3	30	5,8	315	328	384
7-4	30	5,6	235	197	215
7-5	20	5,3	27	30	41
7-6	20	5,1	152	154	177
7-7	20	5,6	290	296	329
7-8	20	5,3	120	121	125
7-9	20	4,5	93	157	289
7-10	20	4,5	10	12	16
7-11	15	6,3	gel	gel	gel

Aunque se ha descrito la invención con referencia a lo que en la actualidad parece ser lo más práctico y con referencia a las realizaciones preferidas, se debe apreciar que la invención no está limitada a las realizaciones antes descritas, sino que se pretende que la invención cubra también diferentes modificaciones y soluciones técnicas equivalentes dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

10

REIVINDICACIONES

1. Método para disolver almidón catiónico, método que comprende:
 - obtener una solución acuosa de un polielectrolito que comprende un polímero catiónico sintético, que tiene un valor de la densidad de carga de por lo menos 0,1 meq/g, determinada a pH 3, siendo la concentración del polímero catiónico sintético en la solución del polielectrolito mayor que 2,5% en peso,
 - mezclar la solución acuosa del polielectrolito con almidón catiónico que tiene un grado de sustitución (DS) mayor que 0,1, y
 - disolver el almidón catiónico en la solución del polielectrolito mediante calentamiento y/o mezclado.
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución acuosa del polielectrolito que comprende el polímero catiónico sintético tiene un valor de la densidad de carga de 0,1-23 meq/g, preferiblemente de 0,2-13 meq/g, más preferiblemente de 0,3-10 meq/g, determinada a pH 3.
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la concentración del polímero catiónico sintético en la solución del polielectrolito, antes de mezclar la solución del polielectrolito con almidón catiónico, es mayor que 2,5 por ciento en peso, preferiblemente mayor que 5% en peso, más preferiblemente mayor que 7,5% en peso.
4. Método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la concentración del polímero catiónico, antes de mezclar la solución del polielectrolito con almidón catiónico, está en el intervalo de 2,5-40% en peso, preferiblemente de 5-35% en peso, más preferiblemente de 7,5-30% en peso.
5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque el polímero catiónico sintético tiene típicamente un peso molecular medio en el intervalo de 1.000-2.500.000 daltons preferiblemente de 5.000-2.000.000 daltons, más preferiblemente de 10.000-1.500.000 daltons, lo más preferiblemente de 50.000-1.000.000 daltons.
6. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5 precedentes, caracterizado por seleccionar el polímero catiónico sintético de un grupo que comprende copolímeros de dialquilamina(s) y epiclorhidrina; poli(cloruro de dialquilmetilamonio) (poli-DADMAC); poli(cloruro de acrilamido-N-propilmetilamonio) (poli-APTAC); poli(cloruro de metacrilamido-N-propiltrimetilamonio) (poli-MAPTAC); resina de poliamidoamina-epiclorhidrina; polietilenimina; polivinilformamida/polivinilamina; poli(acrilamida catiónica, como un copolímero de acrilamida y DADMAC, APTAC y/o MAPTAC; y cualquiera de las mezclas de los citados polímeros.
7. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por seleccionar el almidón catiónico de un grupo que comprende almidón de patata, almidón de arroz, almidón de maíz, almidón de maíz céreo, almidón de trigo, almidón de cebada, almidón de boniato, almidón de tapioca y cualquiera de sus mezclas.
8. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por seleccionar un almidón catiónico que tiene un contenido de amilopectina mayor que 70%, preferiblemente mayor que 75%.
9. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por usar almidón catiónico que tiene un grado de sustitución (DS) en el intervalo de 0,1 a 1,0, preferiblemente de 0,11 a 0,7, más preferiblemente de 0,12 a 0,5, lo más preferiblemente de 0,13 a 0,3.
10. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por seleccionar un almidón catiónico que es no degradado y/o exento de entrecruzamientos.
11. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por usar almidón catiónico, en el que por lo menos 75% en peso del material de almidón tiene un peso molecular medio (MW) mayor que 5.000.000 daltons, preferiblemente mayor que 7.500.000 daltons, más preferiblemente mayor que 10.000.000 daltons.
12. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por usar almidón catiónico que tiene una densidad de carga de 0,56-3,2 meq/g de almidón catiónico puro, preferiblemente de 0,62-2,6 meq/g de almidón catiónico puro, más preferiblemente de 0,67-2,1 meq/g de almidón catiónico puro, lo más preferiblemente de 0,72-1,45 meq/g de almidón catiónico puro.
13. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-12 precedentes, caracterizado por dispersar primero el almidón catiónico en la solución del polielectrolito para evitar formación de grumos de geles viscosos.
14. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3 precedentes, caracterizado por ajustar la temperatura de la solución del polielectrolito a una temperatura menor que 40°C, preferiblemente menor que 30°C antes de la adición del almidón catiónico.

15. Método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por disolver el almidón catiónico en la solución del polielectrolito usando cocción por vapor de agua, como cocción por chorro, a una temperatura de 110-180°C o usando cocción en un recipiente.