

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 918**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/28** (2006.01)

**D21H 19/54** (2006.01)

**C08B 31/00** (2006.01)

**C08L 3/00** (2006.01)

**C09D 103/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.11.2012 PCT/FR2012/052651**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO2013072639**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2012 E 12795568 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.01.2017 EP 2780507**

54 Título: **Salsas de estuco a base de dextrinas parcialmente solubles de alto peso molecular**

30 Prioridad:

**18.11.2011 FR 1160560**

**18.11.2011 FR 1160559**

**16.05.2012 FR 1254540**

**16.05.2012 FR 1254539**

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

**22.06.2017**

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)**

**1 rue de la Haute Loge**

**62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**MESNAGER, JULIEN;**

**WIATZ, VINCENT;**

**DAUCHY, PATRICK y**

**ONIC, LUDIVINE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 618 918 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

Salsas de estuco a base de dextrinas parcialmente solubles de alto peso molecular

- 5 La invención tiene por objeto nuevas composiciones de estucado útiles para la fabricación de papel cuché que comprende un nuevo almidón modificado de masa molecular y solubilidad definidas. La invención se refiere también a un procedimiento de fabricación de papel cuché a partir de esta nueva composición, así como al papel cuché así obtenido.
- 10 En la industria del papel y cartón, existen numerosas calidades diferentes de productos. Los papeles y cartones de alta calidad, por ejemplo los utilizados para las revistas o los folletos informativos, son generalmente unos papeles o cartones cuchés, agrupados bajo el término de "papeles cuchés", en la presente solicitud. Un papel cuché es un papel cuya superficie está recubierta de una o varias "capas" generalmente a base de pigmentos en mezcla con unos aglutinantes y unos productos de adición diversos.
- 15 Estas capas son aplicadas mediante un procedimiento de estucado que se realiza con la ayuda de composiciones acuosas denominadas "salsas de estuco". El objetivo de esta operación es hacer la superficie del papel, que es rugosa y macroporosa en ausencia de tratamiento, uniforme y microporosa, esto con el fin de permitir una mejor reproducción de las impresiones. Además, se puede realizar mediante esta operación una mejora de la blancura, del brillo, o también del tacto del papel impreso.
- 20 Los papeles estucados deben también presentar una buena resistencia al desgarro en húmedo, que puede ser determinado por un aparato IGT (Institut voor Graphische Technoeck). Esta propiedad es muy importante en el campo de los papeles cuchés ya que permite obtener una buena calidad de impresión, en particular en el caso de las impresiones off-set. En efecto, durante el procedimiento de impresión, se realizan unas aplicaciones sucesivas de diferentes tintas grasas de color sobre el papel. A fin de obtener una impresión clara, unos rodillos entintadores, que sirven de marca, están recubiertos de zonas de tinta grasa y de zonas de agua de humectación, que es una composición de base acuosa, impidiendo estas zonas de agua de humectación a la tinta grasa imprimir el papel en las zonas en las que no debe hacerlo. La presencia de agua sobre el rodillo permite así delimitar las zonas a imprimir. Este agua humidificará por lo tanto el papel durante el procedimiento de impresión. La tinta se aplica entonces sobre un papel ligeramente húmedo y es necesario que la capa sea resistente a esta humedad para que la impresión sea de calidad.
- 25 Para realizar el papel cuché, se aplican así una o varias finas capas de composiciones de estucado, que se deja secar sobre el papel. Esta composición se aplica por revestimiento en continuo sobre un papel, generalmente mediante las técnicas denominadas de "film press" o estucado por cuchilla (*blade coating* en inglés).
- 30 El grosor de la capa se puede ajustar ajustando la presión y la velocidad de desplazamiento del papel.
- 35 Estos papeles o cartones cuché pueden ser después utilizados en procedimientos de impresión, por ejemplo de tipo off set, huecograbado, rotograbado, litograbado, chorro de tinta o flexografía.
- 40 En la salsa de estuco, los aglutinantes tienen como función pegar los pigmentos entre sí en la capa obtenida, así como adherir la capa al papel. Esta capa se obtiene después del secado de dicha salsa durante el procedimiento de estucado del papel.
- 45 Las cantidades de pigmentos en la salsa son generalmente muy elevadas (generalmente superiores al 50% de la materia seca de la salsa). Por otro lado, esta salsa comprende generalmente unas cantidades de agua bastante limitadas, generalmente inferiores al 60%, incluso al 50%, en masa total de la salsa de estuco. En efecto, al ser obtenida la capa por secado de la salsa aplicada durante el procedimiento de estucado, es ventajoso que la cantidad de agua en la salsa sea fiable a fin de poder obtener rápidamente el papel cuché por evaporación del agua y utilizar poca energía a fin de eliminar este agua.
- 50 Paralelamente, es también necesario que la viscosidad de la salsa de estuco no sea demasiado elevada, y esto a pesar de la baja cantidad de agua comprendida en la salsa. Esto permite aplicar fácilmente la salsa: si esta última no es lo suficientemente fluida, es necesario ralentizar el procedimiento de estucado a fin de obtener una capa que tenga el grosor deseado.
- 55 Los aglutinantes generalmente utilizados en las salsas son unos polímeros estirénicos, por ejemplo de tipo estireno-butadieno o estireno-acrilato, que son utilizados en forma de dispersiones en agua, dicho de otra manera unos "látex". Estos látex son fluidos, lo que permite fabricar unas salsas que tengan un comportamiento reológico muy bien adecuado para el procedimiento de estucado sobre el papel.
- 60 Además, las propiedades del papel obtenido son excelentes, lo que se explica por una excelente adherencia de las cargas entre sí, así como un encolado muy bueno de la capa con el papel.
- 65

La imprimabilidad y la resistencia de los papeles cuché obtenidos son por otro lado excelentes.

Sin embargo, estas dispersiones pueden ser relativamente inestables en función de las condiciones de almacenamiento. Este almacenamiento no se puede llevar a cabo en forma seca, lo que implica, debido a la presencia de agua, unos costes de transportes suplementarios. Además, son producidas a partir de recursos petroleros no renovables. Estas dispersiones pueden por lo tanto ser relativamente costosas. Finalmente, las salsas de estuco que contienen únicamente como aglutinante unas dispersiones estirénicas clásicas presentan una mala retención de agua, es decir que se debe de añadir agua continuamente a la salsa durante el procedimiento de estucado a fin de que esta salsa conserve su viscosidad inicial y que la mecanización de la salsa sea mantenida durante el procedimiento.

Así, se ha propuesto desde hace algunos años, sustituir, en todo o en parte, estas dispersiones por unos productos de orígenes renovables. Estos productos pueden ser unos almidones modificados, que deben ser al menos parcialmente solubilizados en la salsa para poder aportar la función de aglutinante.

Los almidones modificados pueden ser preparados mediante diferentes tipos de conversiones, por ejemplo por vía química o por vía enzimática.

De manera esquemática, se considera generalmente que para aumentar la solubilidad de un almidón, es necesario disminuir su masa molecular.

Así, si estos almidones modificados presentan una masa molecular elevada, esta está combinada a una baja solubilidad en agua. A título de ejemplo, se puede citar el almidón STABILYS® A023, que es una dextrina comercializada por la solicitante, que presenta una masa molecular media en peso de aproximadamente 300 000 Da y una solubilidad en el agua de aproximadamente el 5%. Por el contrario, puede tratarse también de derivados altamente solubles que presentan una baja masa molecular. Es el caso de la dextrina STABILYS® A046, también comercializada por la solicitante, que presenta una masa molecular media en peso de aproximadamente 25 000 Da y una solubilidad en el agua de aproximadamente un 90%.

A título de ejemplo de salsa de estuco que comprende un almidón modificado, se puede citar el documento WO 2005/003456 A1 a nombre de la solicitante, que describe una composición intermedia de un almidón particular de leguminosas modificado, que puede ser utilizada en salsas de estuco.

Sin embargo, estas composiciones intermedias presentan el inconveniente de tener una viscosidad que aumenta en gran medida con la cantidad de almidón. A pesar de que su utilización es posible, esto plantea unos problemas de viscosidad bastante elevada de la salsa finalmente obtenida. Esto da como resultado que el procedimiento debe ser fuertemente ralentizado, con respecto a un procedimiento que utiliza unas dispersiones de polímeros estirénicos, a fin de poder realizar el estucado del papel.

El documento WO 2008/074957 describe la utilización de almidón modificado para la fabricación de salsas de estuco que presenta una masa molecular elevada y una temperatura de transformación sól./gel particular. Estos almidones modificados son poco solubles a temperatura ambiente. Se someten a una etapa de cocción en Jet-Cooker en solución acuosa antes de ser utilizados para la fabricación de la salsa de estuco. De esto resulta una composición acuosa que tiene una materia seca bastante elevada, que se utiliza para fabricar la composición de estucado, siendo esta composición más fluida que las realizadas a partir de los almidones modificados clásicos. Las propiedades del papel cuché obtenido son muy satisfactorias.

Sin embargo, incluso aunque los problemas de viscosidad elevada y de masa seca de la composición de estucado se resuelvan parcialmente, queda todavía mejorarlos.

El documento EP 1 964 969 A1 describe una salsa de estuco que comprende un almidón de masa molecular y de solubilidades definidas y que presenta una estructura granular. Este almidón permite disminuir el coste de las composiciones de estucado con respecto a las composiciones que comprenden otros almidones solubles en frío, permitiendo al mismo tiempo aumentar la masa seca de las composiciones de estucado.

Esta salsa de estuco no es del todo satisfactoria, en particular en términos de resistencia al desgarro en húmedo.

Es mérito de la solicitante haber podido fabricar nuevas salsas de estuco a partir de nuevos almidones modificados, que presentan unas propiedades mejoradas con respecto a las de la técnica anterior.

Resumen de la invención

La invención tiene así por objeto una salsa de estuco que comprende agua, al menos un pigmento y al menos un almidón modificado, siendo dicho almidón modificado una dextrina y presentando:

\* una masa molecular media en peso que va de 250 000 a 2 000 000 Da;

\* una solubilidad, medida según un ensayo A, que va del 50 al 85%.

5 Los almidones modificados comprendidos en la salsa de estuco de la invención presentan la ventaja de combinar una solubilidad en agua así como una masa molecular relativamente elevada. Gracias a la combinación de estas propiedades *a priori* contradictorias, estas salsas pueden ser utilizadas ventajosamente en el campo del estucado. En efecto, además de responder a las exigencias ya presentadas, las salsas según la invención tienen la ventaja de permitir obtener un procedimiento de estucado de alta mecanización, con respecto a los procedimientos que utilizan las salsas ya conocidas. El papel cuché obtenido presenta la ventaja de presentar buenas propiedades, y en particular una excelente resistencia al desgarro en húmedo.

Descripción detallada

15 El almidón modificado útil para la invención presenta por lo tanto unas características particulares de masa molecular y de solubilidad acuosa.

20 En lo que se refiere a la masa molecular (M) del almidón modificado, ésta se expresa en Da y puede ser determinada por el experto en la materia con la ayuda de una cromatografía de exclusión estérica de tipo HPSEC-MALLS (*High Performance Size Exclusion Chromatography coupled on-line with Multiple Angle Laser Light Scattering*).

Se puede medir esta masa por cromatografía de exclusión estérica, según el protocolo siguiente:

25 \* preparación de una muestra por solubilización del almidón modificado, calentando a 100°C durante 30 minutos en un disolvente de dilución constituido de una mezcla DMSO / NaNO<sub>3</sub> (0,1 M de NaNO<sub>3</sub> en el DMSO), pudiendo presentar dichas muestra una concentración que va de 2 a 10 mg de almidón por ml de disolvente de dilución;

30 \* utilización de un aparato de cromatografía líquida de alto rendimiento (CLHP) equipado de una bomba, que funciona en modo isocrático, haciendo circular un disolvente de elución a 0,3 ml/mn, de un refractómetro, de un detector *láser multiple angle light scattering* de 18 ángulos calentado a 35°C, por ejemplo un detector DAWN DSP de la compañía Wyatt, y de un horno de termostatación de las columnas calentado a 35°C, por ejemplo equipado de columnas de polihidroximetacrilato de tipo SUPREMA y cuyo disolvente de elución es, por ejemplo, una solución acuosa de nitrato de sodio a 0,1 M, que contiene el 0,02% en masa de azida de sodio;

35 \* inyección en el aparato de un volumen de muestra inyectado de aproximadamente 100 µl.

Las masas moleculares medias en peso y en número pueden ser determinadas a partir de los espectros obtenidos, por ejemplo procesando de nuevo los espectros en exponencial de 1° orden, con la ayuda del programa de análisis de tipo ASTRA v.4.

40 La solubilidad se mide, por su parte, según el ensayo A, que consiste en el método siguiente:

45 \* extraer una masa de muestra de ensayo (m muestra de ensayo) de aproximadamente 5,0 g de almidón modificado, estando esta masa expresada en masa seca;

\* dispersar en 200 ml de agua a 22°C en un matraz Erlenmeyer, que después se coloca a 22°C en baño maría durante 4 horas bajo agitación magnética con una agitación de 5 minutos cada 30 minutos;

50 \* filtrar el contenido del frasco en un filtro de porosidad 8 µm, por ejemplo de tipo Whattamn 2 V;

\* pipetear 50 ml del filtrado e introducir esta cantidad en un cristalizador seco y tarado;

55 \* evaporar el agua del cristalizador por calentamiento a 60°C durante 45 minutos, después a 130°C durante 90 minutos;

\* después de enfriar en un desecador, pesar la masa de almidón obtenida después del secado (m extracto seco).

La solubilidad se calcula de la manera siguiente:

60 Solubilidad = [m extracto seco x 200 x 100] / [50 x m muestra de ensayo].

La masa seca de la muestra de ensayo se calcula según la norma ISO 1666:1996.

65 El almidón modificado útil para la invención presenta ventajosamente un índice de polidispersabilidad superior a 5, preferentemente superior a 10, y más preferiblemente aún superior a 15.

El almidón modificado según la invención puede presentar una masa molecular media en número superior a 20000 Da, preferiblemente superior a 25000 Da, y más preferiblemente aún superior a 30000 Da. Preferiblemente, la solubilidad del almidón modificado va del 55 al 65%.

5 Preferiblemente, el almidón modificado presenta una masa molecular media en peso que va de 380 000 Da a 1 400 000 Da.

El almidón modificado útil para la invención puede presentar una fracción másica superior al 5% de moléculas de almidón de masa molecular superior a 1000000 Da, preferentemente, una fracción comprendida entre el 5 y el 25%.

10 Preferiblemente, el almidón modificado comprende, con respecto al peso total del almidón modificado:

\* una fracción másica comprendida entre el 5 y el 25% de moléculas de almidón de masa molecular superior a 1 000 000 Da,

15 \* una fracción másica comprendida entre el 25 y el 50% de moléculas de almidón de masa molecular superior a 100 000 Da y inferior o igual a 1 000 000 Da,

20 \* una fracción másica comprendida entre el 30 y el 50% de moléculas de almidón de masa molecular superior a 10 000 Da e inferior o igual a 100 000 Da,

\* una fracción másica inferior al 20% de moléculas de almidón de masa molecular inferior o igual a 10 000 Da.

25 El almidón modificado útil para la invención es una dextrina, es decir que se obtiene por una etapa de dextrinificación.

Numerosos procedimientos de modificación de almidón y en particular de dextrinificación se han desarrollado, utilizando estos procedimientos la acción del calor, en un medio seco o no, en presencia o no de agente químico. Para la mayoría, que sean discontinuos o continuos, estos procedimientos utilizan unas temperaturas de transformación superiores a 100°C, y la presencia facultativa de un ácido, de un agente alcalino y/o de un agente oxidante.

30 Las dextrinas son generalmente clasificadas en tres categorías que agrupan:

35 - las dextrinas blancas, generalmente obtenidas por transformación del almidón a unas temperaturas fuertemente comprendidas entre 120 y 170°C, en presencia de agente(s) químico(s), en particular de ácido, en cantidades relativamente elevadas,

40 - las dextrinas amarillas, frecuentemente fabricadas por transformación del almidón a unas temperaturas más elevadas, generalmente comprendidas entre 170 y 230°C, en presencia de agente(s) químicos, en particular de ácido,

45 - las dextrinas denominadas "British GUM" obtenidas por la única acción del calor, a temperatura elevada, frecuentemente superior a 230°C.

Los procedimientos de dextrinificación generan diferentes reacciones. La importancia de cada una de ellas varía con los parámetros esenciales como la naturaleza y la cantidad de agente químico, El contenido en agua durante la reacción, el perfil de temperatura y, en una menor medida, el tiempo de reacción.

50 El experto en la materia considera generalmente que puede producirse unos mecanismos diversos durante la reacción de dextrinificación del almidón.

La reacción de hidrólisis es significativa al principio de la transformación a partir de 50°C. Relacionada con la presencia de ácido y de una cantidad de agua todavía suficiente, disminuye la masa molecular.

55 La reacción de condensación o reversión forma una unión  $\alpha(1,6)$  a partir de un alcohol primario de una cadena y del extremo reductor de otra cadena. Está favorecida por unas temperaturas inferiores o próximas de 150°C.

60 La reacción de "transglucosidación" forman una unión  $\alpha(1,6)$  cortando una unión  $\alpha(1,4)$  sin liberar agua, es predominante a temperaturas superiores a 150°C. Lo que permite la obtención de moléculas más ramificadas, es esencial a la expresión de las propiedades de las dextrinas, en particular de las dextrinas amarillas.

Otras reacciones tienen también lugar, tales como la "anhidrización" interna, entre los carbonos 1 y 6, o la recombinación procedente de la reacción entre un extremo reductor y un grupo hidroxilo de C2, C3 o C4.

65 La importancia relativa de estos fenómenos confiere a las dextrinas unas propiedades específicas.

En la transformación de las dextrinas blancas, el mecanismo preponderante es la hidrólisis. De esto resulta que estas dextrinas blancas presentan o bien una masa molecular elevada con una baja solubilidad en agua, o bien lo contrario. En el caso de las dextrinas amarillas, la hidrólisis es importante y el conjunto de los mecanismos descritos anteriormente tienen una importancia igual, lo que lleva a productos de baja masa molecular, generalmente re-ramificados, que presentan una fuerte solubilidad en agua.

Las propiedades de las dextrinas resultan por lo tanto de la competición de los diferentes mecanismos de reacción complejos descritos anteriormente. La solicitante ha conseguido, gracias a un procedimiento que utiliza unas condiciones de realizaciones particulares, fabricar a partir de almidón un almidón modificado que presenta unas propiedades *a priori* contradictorias, es decir que presentan una solubilidad en agua elevada, pero también una alta masa molecular. Sin querer estar ligado a ninguna teoría, la solicitante explica la obtención de este almidón modificado por la elección de condiciones que permiten favorecer más preferiblemente que la normal unas reacciones de re-ramificaciones o de recombinaciones, que aumentan la masa molecular, limitando al mismo tiempo las reacciones de cortes, que disminuyen la masa molecular (reacciones de hidrólisis). La proporción relativa de estas reacciones y mecanismos utilizada en condiciones bien específicas lleva a unas estructuras macromoleculares de alta masa y que presentan una solubilidad en el agua elevada.

La compañía solicitante ha conseguido obtener este almidón modificado realizando la reacción en un almidón de forma granular utilizando unas condiciones específicas.

En este caso, para obtener el almidón modificado útil para la invención, que es una dextrina, la solicitante ha elaborado un procedimiento de modificación de almidón que comprende:

- una etapa de introducción de al menos un almidón granular en un reactor;
- una etapa de introducción en dicho reactor de al menos un agente ácido seleccionado entre los ácidos fuertes;
- una etapa de modificación del almidón en dicho reactor;
- una etapa de recuperación del almidón modificado durante la etapa anterior;

en el que al menos una parte de la etapa de modificación se realiza con:

- \* un porcentaje de humedad del almidón comprendido entre el 1 y el 3%;
- \* una cantidad de ácido introducida comprendida entre 0,003 y 0,020 moles de ácido por kg de almidón seco, preferiblemente entre 0,006 y 0,015 moles, más preferiblemente entre 0,008 y 0,012 moles;
- \* y una temperatura del reactor comprendida entre 160 y 215°C, preferiblemente entre 170 y 210°C.

Se recupera al final del procedimiento un almidón modificado, que presenta la masa molecular y la solubilidad definidas anteriormente. La estructura del almidón modificado obtenido es generalmente granular.

La duración de la etapa de modificación, denominada "tiempo de contacto" a continuación, está ventajosamente comprendida entre 1 y 10 minutos, preferiblemente entre 3 y 7 minutos.

La duración durante la cual la modificación tiene lugar a una humedad comprendida entre el 1 y el 3% es de al menos 10 segundos, preferentemente de al menos 30 segundos, y más preferiblemente aún de al menos 1 minuto.

Durante toda la etapa de modificación del almidón, es preferible que el porcentaje del almidón no sea jamás inferior al 1%.

Diferentes procedimientos de modificación de almidón realizados en fase seca, en caliente y en presencia de ácido ya se han descrito en la técnica anterior.

Por ejemplo, según el documento EP 710 670 A1, se utiliza un procedimiento en el que un almidón de maíz se introduce con una cantidad másica de ácido clorhídrico del 0,63% con respecto al peso del almidón, es decir una cantidad molar de aproximadamente 0,14 moles por kg de almidón. La temperatura durante el procedimiento es de como máximo 120°C y la humedad al final del procedimiento es de aproximadamente el 11%. Se obtiene un almidón de baja masa molecular media en peso, muy inferior a 250000 Da.

Se puede citar también la patente US 6,191,116 B1, que describe una dextrina totalmente soluble, fabricada por un procedimiento en el que un almidón anhidro está modificado a una temperatura que va de 170 a 210°C, con una cantidad másica de ácido, preferiblemente el ácido clorhídrico, del 0,25%, con respecto al peso del almidón, es decir una cantidad molar de aproximadamente 0,07 moles por kg de almidón.

Estos procedimientos de la técnica anterior no han permitido obtener el almidón modificado de la invención.

El almidón introducido durante el procedimiento de la invención está en una forma granular.

En el sentido de la presente invención, se entiende por "almidón granular" un almidón nativo o un almidón modificado que ha conservado una estructura semicristalina similar a la puesta en evidencia en los granos de almidón presentes naturalmente en los órganos y tejidos de reserva de los vegetales superiores, en particular en los granos de cereales, las semillas de leguminosas, los tubérculos de patata o de mandioca, las raíces, los bulbos, los tallos y los frutos.

Este estado semicristalino se debe esencialmente a las macromoléculas de amilopectina, uno de los dos constituyentes principales del almidón. En estado natural, los granos de almidón presentan un porcentaje de cristalinidad que varía del 15 al 45%, y que depende esencialmente del origen botánico del almidón y del tratamiento eventual que ha sufrido. El almidón granular, colocado bajo luz polarizada, presenta en microscopía una cruz negra característica, denominada "cruz de Malta", típica del estado granular cristalino. Para una descripción más detallada del almidón granular, se podrá hacer referencia en particular al capítulo II titulado «Structure et morphologie du grain d'amidon» de S. Perez, en el documento «Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires», Primera edición 2000, volumen 13, páginas 41 a 86, Groupe Français d'Etudes et d'Applications des Polymères.

Un gránulo de almidón comprende amilosa, amilopectina y agua. El porcentaje de humedad del almidón granular, en las condiciones estándares, varía según la naturaleza botánica del almidón. En efecto, el almidón granular comprende una cantidad intrínseca de agua y el porcentaje de humedad en este almidón está generalmente comprendido entre el 10 y el 20%. A título de ejemplos, un almidón de maíz presenta una humedad en las condiciones estándares de aproximadamente un 13%, mientras que una fécula de patata presenta una humedad de aproximadamente un 18%. Así, cuando se añade un 1% de agua a un almidón de maíz, se obtiene un almidón que presenta una humedad del 14% aproximadamente.

Según el procedimiento de modificación del almidón útil para la invención, al menos una parte de la etapa de modificación del almidón se realiza con un bajo porcentaje de humedad en el almidón, por ejemplo comprendido entre el 1 y el 3%. Se precisa que el porcentaje de humedad del almidón consiste en la relación másica agua/almidón seco y que se puede medir según la norma ISO 1666:1996.

La etapa de modificación se realiza con la ayuda de un agente ácido seleccionado entre los ácidos fuertes. La etapa de introducción del agente ácido útil para la etapa de modificación se puede realizar con la ayuda de una solución acuosa ácida. La cantidad de solución ácida así introducida en el reactor es pequeña, ventajosamente entre el 0 y el 10% de la masa en almidón seco, preferiblemente entre el 0,5 y el 4%.

Por ácido fuerte, el experto en la materia entiende un ácido que presenta un  $pK_a < - 1,7$ . Este agente ácido se puede seleccionar en particular entre el ácido metanosulfónico, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o el ácido nítrico, o una de sus mezclas. Ventajosamente, el agente ácido es el ácido metanosulfónico, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico o una mezcla de al menos dos de estos ácidos, preferentemente el ácido sulfúrico. En el procedimiento según la invención, la cantidad de agente ácido está comprendida entre 0,003 y 0,020 moles de ácido para 1 kg de almidón seco, lo que equivale en el caso del ácido clorhídrico a unas cantidades másicas de ácido con respecto al almidón comprendidas en cantidades que van de aproximadamente el 0,01 al 0,08% (seco/seco) y en el caso del ácido sulfúrico o del ácido metanosulfónico, a cantidades másicas de ácido con respecto al almidón comprendidas en cantidades que van de aproximadamente el 0,03 al 0,2% (seco/seco).

La etapa de introducción del agente ácido en el reactor se puede realizar simultáneamente con la etapa de introducción del almidón, por ejemplo por introducción de una mezcla de almidón y de ácido. Se puede realizar dicha mezcla antes de su introducción en el reactor mediante simple mezcla mecánica. Un ejemplo de mezclador utilizable para eso es el CB 20 comercializado por LÖDIGE®. Generalmente, el ácido se introduce en el reactor en forma de solución acuosa de ácido.

La cantidad total de agua del almidón está constituida de la cantidad del agua intrínsecamente contenida en el almidón y de la cantidad de agua eventualmente añadida a este almidón en el reactor. El porcentaje de humedad del almidón durante el procedimiento es la relación másica de la cantidad total de agua sobre la suma de la cantidad total de agua y de almidón anhidro. Es ventajoso que el porcentaje de humedad del almidón al principio de la reacción no supere el 35%, que sea preferentemente inferior al 25%, y más preferentemente aún inferior al 18%, e incluso inferior al 16%.

El procedimiento de modificación del almidón útil para la invención puede llevarse a cabo en cualquier tipo de reactor, por ejemplo un reactor discontinuo o un reactor tubular continuo. Preferiblemente, la etapa de modificación se lleva a cabo en el turborreactor lineal cilíndrico anteriormente descrito, que es bien conocido por el experto en la materia. Tal tipo de reactor se comercializa por ejemplo por la compañía VOMM® y se describe en detalle en el documento EP 710 670 A1. El turborreactor comprende un eje de rotación provisto de palas, que tiene como función

transportar de manera continua el almidón. El almidón se introduce en el cabezal del turborreactor, después se transporta gracias a palas a través del reactor.

5 El tiempo de contacto se puede seleccionar modificando la velocidad de rotación del eje. Se puede también aumentar estos tiempos realizando al menos dos pasos del almidón en el turborreactor.

10 Para realizar la etapa de modificación, es necesario eliminar una parte del agua del almidón, ya que como se ha explicado anteriormente, en las condiciones estándares, el porcentaje de humedad del almidón granular está comprendido entre el 10 y el 20%. Se puede por lo tanto proceder a una etapa de secado previa del almidón antes de efectuar la etapa de modificación propiamente dicha.

15 Se puede utilizar cualquier secador conocido por el experto en la materia para realizar esta etapa de secado, por ejemplo, un horno, un lecho fluidizado o un secador de tipo "turbosecador". Un turbosecador se realiza en un turborreactor haciendo circular en dicho turborreactor un flujo de aire, denominado a continuación en la descripción "flujo de secado". Este turbosecador se describe también en detalle en el documento EP 710 670 A1 citado anteriormente.

20 El aire de flujo de secado tiene preferentemente una temperatura comprendida entre 50 y 250°C, preferentemente entre 150 y 220°C. Se puede también hacer variar el caudal de aire del flujo. Se puede seleccionar hacer circular el flujo de secado en el sentido del transporte del almidón o en el sentido contrario. Preferiblemente, el flujo de aire recorre en el sentido del transporte. El flujo de secado puede tener un caudal comprendido entre 10 y 1000 Nm<sup>3</sup>/h, por ejemplo de 30 a 500 Nm<sup>3</sup>/h. Las condiciones de flujo de secado expuestas anteriormente son, no obstante, seleccionadas para que el porcentaje de humedad en el almidón esté comprendido entre el 1 y el 3% durante al menos una parte de la etapa de modificación.

25 Ventajosamente, el reactor es un turborreactor y se realiza simultáneamente el secado y la modificación del almidón por utilización de un flujo de secado.

30 La etapa de introducción del agente ácido en el turborreactor se puede realizar simultáneamente con la etapa de introducción del almidón, por ejemplo por introducción de una mezcla de almidón y de ácido. Se puede realizar dicha mezcla antes de su introducción en el turborreactor por simple mezcla mecánica. Un ejemplo de mezclador mecánico utilizable para ello es el CB 20 comercializado por LÖDIGE®.

35 Así, muy preferiblemente, el procedimiento de modificación de almidón comprende:

- una etapa de mezcla de al menos un almidón granular con una solución acuosa que comprende un agente ácido seleccionado entre los ácidos fuertes;

40 - una etapa de introducción de la mezcla formada durante la etapa anterior en un turborreactor en presencia de un flujo de secado;

- una etapa de modificación del almidón en dicho turborreactor;

45 - una etapa de recuperación del almidón modificado obtenido durante la etapa anterior;

en el que al menos una parte de la etapa de modificación se realiza con:

\* un porcentaje de humedad del almidón comprendido entre el 1 y el 3%;

50 \* una cantidad de ácido introducida comprendida entre 0,003 y 0,020 moles de ácido por kg de almidón seco, preferiblemente entre 0,006 y 0,015 moles, incluso entre 0,008 y 0,012 moles;

55 \* y una temperatura del reactor comprendida entre 160 y 215°C, preferiblemente entre 170 y 210°C; estando la duración de la etapa de modificación comprendida ventajosamente entre 1 y 10 minutos, preferiblemente entre 3 y 7 minutos y siendo el porcentaje de humedad del almidón durante la etapa de modificación superior al 1%.

60 Al final del procedimiento de modificación, se puede realizar una neutralización del almidón modificado con la ayuda de una base, por ejemplo con la ayuda de sosa o de carbonato de sodio. En los ejemplos, aparecen diferentes procedimientos de obtención del almidón modificado útil para la invención.

El almidón modificado útil para la invención presenta la ventaja de poder formar fácilmente, mediante la simple mezcla en agua y en particular en el agua a temperatura ambiente, una solución apta para pegarse sobre numerosos soportes, que se denominará a continuación aglutinante acuoso.

65 El aglutinante acuoso obtenido a partir del almidón modificado de la invención presenta la ventaja de tener una viscosidad relativamente baja, incluso cuando la cantidad de almidón en el aglutinante es elevada.

Sin esta ligado a ninguna teoría, la compañía solicitante explica estas propiedades por la solubilidad particular y el peso molecular del almidón modificado conforme a la invención.

5 El aglutinante acuoso puede ser una composición acuosa que comprende en masa del 0,01 al 90% de almidón modificado según la invención, por ejemplo del 1 al 25%.

La solicitante ha constatado que estas propiedades particularmente interesantes permitían utilizar este almidón modificado para fabricar una salsa de estuco que presenta excelentes propiedades.

10

Además del almidón modificado, la salsa de estuco contiene además agua y uno o varios pigmentos.

La salsa de estuco según la invención puede comprender, además de agua, eventualmente cantidades pequeñas de al menos otro disolvente tal como un alcohol, pero se prefiere que el disolvente de la salsa esté constituido de agua.

15

La salsa de estuco presenta ventajosamente una materia seca comprendida entre el 40 y el 85%, preferentemente entre el 50 y el 75%, más preferiblemente aún entre el 55 y el 73%.

20

Unos ejemplos de pigmentos adecuados comprenden arcillas como el caolín, pero también las arcillas calcinadas, los silicatos de aluminio hidratados, la bentonita, el carbonato de calcio, el sulfato de calcio o yeso, las sílices, en particular las sílices precipitadas, el dióxido de titanio, la alúmina, el trihidrato de aluminio, unos pigmentos plásticos tales como los de poliestireno, el blanco satinado, el talco, el sulfato de bario, el óxido de zinc y mezclas de dos o más de ellos.

25

El o los pigmentos apropiados podrán fácilmente ser seleccionados por un experto en la materia según el tipo de salsa de estuco a obtener. Para preparar la salsa de estuco según la invención, se puede añadir el pigmento en forma de dispersión en el agua del pigmento.

30

La salsa de estuco según la invención puede también contener uno o varios de los polímeros adicionales que tienen la función de aglutinante, diferente del almidón modificado de la invención. Este polímero adicional puede ser un polímero seleccionado entre los polímeros estirénicos, por ejemplo un copolímero estireno-butadieno, estireno-acrilato o estireno-butadieno-acrilato, los polímeros de tipo (met)acrílico o de tipo (met)acrilato, los poliacetatos de vinilo saponificados o no, los almidones diferentes del almidón modificado según la invención, así como los aglutinantes proteicos tales como la caseína, la gelatina, las proteínas de soja. A título de polímero adicional, se prefiere un polímero seleccionado entre los polímeros estirénicos. Estos polímeros adicionales pueden ventajosamente ser introducidos en la composición por medio de una dispersión en agua.

35

40

La salsa de estuco según la invención puede comprender, por 100 partes de pigmentos, de 1 a 100 partes de almidón modificado, de 0 a 20 partes de polímero adicional, yendo la suma de las partes de almidón y de polímero adicional de 3 a 100 partes. Ventajosamente, la salsa de estuco comprende, por 100 partes de pigmentos, de 1 a 25 partes de almidón modificado, de 0 a 10 partes de polímero adicional, yendo la suma de las partes de almidón y de polímero adicional de 4 a 30. Preferiblemente, la salsa de estuco comprende, por 100 partes de pigmentos, de 2 a 15 partes de almidón modificado, de 2 a 7 partes de polímero adicional, yendo la suma de las partes de almidón y de polímero de 6 a 25 partes.

45

La salsa de estuco comprende generalmente un regulador de pH, por ejemplo una base tal como el hidróxido de sodio, o un ácido tal como el ácido clorhídrico.

50

El pH de la salsa, que va generalmente de 8 a 10,5, preferiblemente de 8,5 a 10, se ajusta añadiendo unas cantidades seleccionadas de regulador de pH.

La salsa de estuco puede también comprender unos aditivos clásicamente utilizados en las salsas de estuco.

55

A título de aditivos, se pueden citar los espesantes. Unos ejemplos de espesantes apropiados comprenden los espesantes sintéticos o los espesantes de origen natural, tales como los éteres de celulosa como la cabroximetilcelulosa (CMC), la hidroxietilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la etilhidroxietilcelulosa o la metilcelulosa, los alginatos tales como el alginato de sodio, la goma xantana, los carragenanos y los galactomananos como la goma guar. Otros aditivos que pueden ser utilizados son los tensioactivos, por ejemplo los tensioactivos catiónicos, los tensioactivos aniónicos, no iónico, anfóteros y tensioactivos fluorados.

60

También se pueden utilizar unos endurecedores como, por ejemplo, compuestos halógenos activos, compuestos vinilsulfona o unos compuestos epoxi.

65

También se pueden utilizar unos agentes dispersantes, como los polifosfatos o los policarboxilatos.

Como ejemplo de aditivos que pueden también ser comprendidos en la salsa de estuco de la invención, se pueden

5 citar los agentes que mejoran la fluidez, los lubricantes, los agentes antiespuma, los blanqueantes ópticos, los agentes conservantes como, por ejemplo, los compuestos benzisotiazolona e isotiazolona, los agentes biocidas como, por ejemplo, el metaborato, el tiocianato y el benzoato de sodio. Otros aditivos que pueden ser citados son también los inhibidores de amarilleamiento, tales como los derivados de sulfonato de sodio, los absorbentes ultravioletas, los antioxidantes.

10 También se pueden utilizar unos agentes de resistencia al agua, que pueden ser seleccionados entre las resinas cetona, los látex aniónicos o el glioxal y/o los agentes de resistencia húmeda o en seco, tales como las resinas a base de glioxal, los polietilenos oxidados, las resinas de melanina o urea-formaldehído.

15 En la salsa de estuco de la invención pueden también estar comprendidos unos agentes de reticulación, unos aditivos de retención del brillo de la tinta o unos aditivos de resistencia a las grasas y al aceite.

20 El experto en la materia podrá seleccionar los aditivos con el fin de obtener la salsa de estuco y el papel que tiene las propiedades deseadas. La salsa de estuco puede comprender, por 100 partes de pigmentos, de 0 a 5 partes de aditivos.

25 La salsa de estuco se puede preparar mediante la simple mezcla de los diferentes constituyentes de la composición: la invención se refiere así a un procedimiento de fabricación de una salsa de estuco que comprende una etapa de mezcla de pigmentos, de almidón modificado, de agua y de eventual polímero adicional y en el que el almidón modificado se introduce a la salsa sin haber sufrido ninguna etapa de cocción previa.

La invención se refiere por lo tanto también a un procedimiento de preparación de una salsa que comprende:

30 \* una etapa de mezclado del agua, del pigmento, del almidón modificado según la invención y del polímero adicional, incluso de los aditivos eventuales;

\* una etapa de recuperación de la salsa de estuco;

35 en el que el procedimiento se realiza a una temperatura que va de 5 a 50°C, preferentemente de 15 a 40°C. Preferiblemente, el pigmento y el polímero adicional eventual se introducen en forma de dispersión en el agua, lo que permite facilitar la preparación de la salsa. En particular, se puede fabricar una salsa de estuco de la siguiente manera: se mezcla a una temperatura que va de 5 a 50°C, preferentemente de 15 a 40°C, y preferiblemente a temperatura ambiente, una dispersión de pigmentos, agua, eventualmente una dispersión de polímero adicional y/o unos aditivos, después se añade el almidón modificado de la invención. Después de la mezcla, se obtiene una salsa de estuco apta para ser utilizada en un procedimiento de estucado.

40 El experto en la materia podrá seleccionar las cantidades de cada uno de los constituyentes a fin de obtener la viscosidad que permitirá aplicar la composición sobre el papel de manera satisfactoria durante el procedimiento de estucado. Por ejemplo, la salsa de estuco según la invención presenta una viscosidad Brookfield que va de 500 a 2000 mPa.s, preferentemente entre 600 y 1200 mPa.s, preferiblemente entre 600 y 900 mPa.s y/o una viscosidad Hercules que va de 40 a 80 mPa.s. La viscosidad Brookfield se puede medir con la ayuda de un viscosímetro de marca Brookfield cuya velocidad de rotación del husillo es de 100 rpm. La viscosidad Hercules se puede medir con la ayuda de un viscosímetro de marca Hércules equipado de una bobina "FF" y cuya velocidad de rotación es de 45 6000 rpm. La viscosidad de la salsa aumenta principalmente con la materia seca, la cantidad de pigmentos y las cantidades de almidón, de polímero adicional y de espesante. Como la salsa de estuco según la invención presenta la ventaja de poder presentar una viscosidad más reducida que algunas salsas de estuco a base de almidón de la técnica anterior, esto permite poder utilizar unas cantidades de almidón modificado más elevadas en la salsa para una viscosidad equivalente.

50 Otro objeto de la invención es un procedimiento de estucado de papel que comprende al menos una etapa de estucado sobre un papel de la salsa de estuco según la invención, preferentemente de 1 a 5 etapas, y más preferentemente aún de 2 a 3 etapas de estucado.

55 El procedimiento de estucado según la invención presenta la ventaja de poder utilizar unas velocidades de recubrimiento superiores en algunas salsas de estuco a base de almidón de la técnica anterior, lo que permite aumentar la productividad de los procedimientos de estucado de papel.

60 Según la invención, el término papel abarca todo tipo de papel o cartón apto para someterse a un tratamiento de estucado. El estucado del papel se puede efectuar en línea en la máquina de papel o en una máquina de recubrimiento separada. Según la calidad del papel o del cartón deseada y su utilización final, se puede estucar sobre una sola o sus dos caras, con la condición de que al menos una de las capas esté realizada a partir de la salsa de estuco según la invención. A título de ejemplo, un papel cuché de alta calidad comprende generalmente tres capas por lado.

65 Para realizar una capa, se realiza en primer lugar una etapa de revestimiento seguida de una etapa de secado.

La etapa de revestimiento de papel según la invención se puede realizar mediante cualquier procedimiento de revestimiento conocido por el experto en la materia. Se puede realizar por ejemplo por estucado por cuchilla de aire, estucado con lápiz, estucado con barra lisa, estucado con barra roscada, por pulverización, estucado con cuchilla, estucado de cortina, estucado con prensa de encolado ("size press"), estucado con prensa de laminación, las técnicas denominadas de *brush coating*, *cast coating*, *gravure coating*, *jet applicator coating*, *short dwell coating*, *slide hopper coating*, *flexographic coating* y *reverse roll coating*. Después de la etapa de revestimiento, el estucado se obtiene por una etapa de secado. Esta etapa de secado se puede realizar mediante un secado al aire, por convección, por contacto, por radiación, por ejemplo por radiación infrarroja.

Eventualmente, el procedimiento de estucado puede comprender una etapa de calandrado, lo que permite aumentar el brillo y el alisado del papel cuché.

La etapa de calandrado se realiza generalmente pasando el papel revestido y secado en una calandra o entre unos rodillos que están generalmente recubiertos de elastómeros. Para mejores resultados, el calandrado se puede efectuar con unos rodillos calientes.

La invención tiene también por objeto un papel cuché obtenido a partir del procedimiento de estucado de la invención.

El papel de la invención presenta mejores propiedades, en particular una resistencia en estado húmedo superior a las de los papeles cuchés obtenidos a partir de las salsas de estuco a base de almidón de la técnica anterior.

Cada capa obtenida por el procedimiento de la invención puede comprender una cantidad de materia que va de 1 a 30 g/m<sup>2</sup>, por ejemplo de 4 a 25 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 6 a 20 g/m<sup>2</sup>.

El papel cuché puede comprender de 1 a 5 capas de estucado, preferentemente de 2 a 3 capas de estucado, de las cuales al menos una se obtiene a partir de la salsa de estuco según la invención.

El papel según la invención presenta una resistencia al desgarro en húmedo mejorada con respecto a la de los papeles cuché de la técnica anterior cuyas capas son a base de almidón, pudiendo ser esta resistencia, según el método descrito en los ejemplos, superior a 60 m/s, ventajosamente superior a 75 m/s y preferiblemente superior a 85 m/s.

Debido a sus propiedades superiores, el papel cuché según la invención se puede utilizar ventajosamente en un procedimiento de impresión, como por ejemplo una impresión de tipo off-set, huecograbado, rotograbado, litograbado, chorro de tinta o flexografía, preferiblemente de tipo off-set.

La presente invención se ilustrará ahora en detalle mediante ejemplos que no limitan de ninguna manera la invención reivindicada.

#### Ejemplos de fabricación de almidón

Se utilizan como materias primas para la realización del almidón modificado útil para la invención un almidón de maíz nativo, ácido y agua. Las modificaciones del almidón se realizaron con la ayuda de ácido clorhídrico (HCl), de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) o de ácido metanosulfónico (CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H).

Este almidón modificado se obtiene por reacción de dextrinificación según el protocolo anterior.

Se realiza una pre-mezcla de estas tres materias primas en un mezclador de tipo LÖDIGE CB20 introduciendo almidón de maíz, cuya humedad relativa es de aproximadamente el 13%, uno de los ácidos antes citados y agua. El porcentaje de humedad de la pre-mezcla así formada, así como la cantidad de moles de ácido por kilogramo de almidón nativo, se recogen en las tablas 1 y 2, que resumen los diferentes ensayos realizados. Se indican respectivamente en las columnas tituladas "% de agua" y "n".

La pre-mezcla se introduce después en continuo a un caudal másico de 50 kg/h y se transporta a través de un turbosecador lineal cilíndrico comercializado por el fabricante VOMM, que presenta un eje de rotación que gira a una velocidad de 1000 rpm provisto de palas. La temperatura del reactor se recoge para los diferentes ensayos en las tablas 1 y 2. Una corriente de aire, que tiene una temperatura idéntica a la del reactor, se introduce en el turboreactor y recorre este reactor en el sentido del transporte del almidón con un caudal de 50 Nm<sup>3</sup>/h, lo que permite secar el almidón durante la reacción. Se analiza también la humedad del almidón (Th) según la norma ISO 1666:1996 al final de la reacción.

Los ensayos 1 a 14 se realizan efectuando un paso en el turbosecador ajustado a la temperatura T, y se recupera el almidón modificado al final de este paso. La duración de la etapas de modificación del almidón es de aproximadamente 4 minutos. Estos ensayos 1 a 14 se agrupan en la tabla 1.

Los ensayos 15 a 22 son realizados efectuado un primer paso del almidón en el turbosecador a la temperatura T1, después un segundo paso a la temperatura T2. La duración del procedimiento de modificación del almidón es de aproximadamente 8 minutos. Estos ensayos 15 a 22 se agrupan en la tabla 2.

5 Para los diferentes ensayos, la solubilidad del almidón modificado así como su masa molecular media en peso, su masa molecular media en número y el índice de polidispersabilidad ( $M_w/M_n$ ) se indican en las tablas 1 y 2. Por razones de legibilidad, la letra "I" aparece en la columna tipo de ensayo de la tabla para los almidones modificados útiles para la invención, mientras que "CP" se indica en la misma columna cuando se trata de almidones modificados diferentes. Se miden también para algunos de estos almidones las fracciones másicas de las moléculas de almidón que constituyen los almidones modificados.

15 El análisis de estas fracciones másicas se ha realizado para los almidones modificados obtenidos en los ejemplos 2, 14, 15, 16, 21 y 22, así como para el producto C\* ICOAT 07520, comercializado por la compañía Cargill, y que presenta una masa molecular media en peso de 230000 Da y una solubilidad del 67%.

20 Los diferentes ensayos muestran que el procedimiento de la invención, que utiliza durante la etapa de modificación unas condiciones particulares, permite obtener unos almidones modificados que combinan unas propiedades hasta ahora incompatibles: una solubilidad elevada así como una masa molecular en peso muy elevada.

Tabla 1: Fabricación de almidones modificados con un paso en el turborreactor

Tipo de ensayo	Ej.	Condiciones de preparación de la mezcla de almidón			Condiciones de modificación del almidón		Características del almidón modificado obtenido			
		ácido	n (mol/kg)	% de agua	T (°C)	Th (%)	Solubilidad (%)	M <sub>w</sub> (Da)	M <sub>n</sub> (Da)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
CP	1	HCl	0,011	22,5	140	7,4	2,8	422112	No calculado	No calculado
I	2	HCl	0,011	14	180	2,6	70,3	660312	30023	22,0
I	3	HCl	0,011	14	200	1,8	81,1	480214	18131	26,5
CP	4	HCl	0,011	14	220	1,4	91,3	219851	13005	16,9
I	5	HCl	0,011	16	200	1,7	80,5	440245	20120	21,9
CP	6	HCl	0,009	22,5	140	5,3	65,5	169250	25830	6,6
I	7	HCl	0,009	22,5	200	2,1	56,5	664321	27412	24,2
I	8	HCl	0,009	16	180	2,6	57	1204325	54398	22,1
I	9	HCl	0,009	16	200	1,9	71	900450	35035	25,7
CP	10	HCl	0,009	16	220	1,8	86	480217	21872	22,0
I	11	HCl	0,009	14	180	3	51	1200138	48231	24,9
I	12	HCl	0,009	14	200	2,3	70	702543	27432	25,6
CP	13	HCl	0,009	14	220	1,9	87,5	289342	16350	17,7
I	14	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,011	22,5	200	2,4	60,4	1204069	64397	18,7

Tabla 2: Fabricación de almidones modificados con dos pasos en el turbosecador

Tipo de ensayo	Ej.	Condiciones de preparación de la mezcla de almidón			Condiciones de modificación del almidón			Características del almidón modificado obtenido			
		ácido	n (mol/kg)	% eau	T1 (°C)	T2 (°C)	Th (%)	Solubilidad (%)	M <sub>w</sub> (Da)	M <sub>n</sub> (Da)	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
I	15	HCl	0,011	22,5	200	140	1,8	62,8	398326	No calculado	No calculado
CP	16	HCl	0,022	16	200	140	1,7	90	25523	5987	4,3
CP	17	HCl	0,022	16	170	180	1,4	98	24123	No calculado	No calculado
CP	18	HCl	0,011	22,5	140	140	3,7	8,3	1100421	No calculado	No calculado
I	19	HCl	0,011	22,5	140	200	2,8	61,9	422478	20365	20,7
I	20	HCl	0,011	22,5	200	200	1,6	80,1	326185	18238	17,9
CP	21	HCl	0,011	16	140	140	3	65,3	196580	19857	9,9
I	22	CH <sub>4</sub> O <sub>3</sub> S	0,011	22,5	200	200	2	62,5	983247	46237	21,3

Tabla 3: Fracciones másicas de moléculas de almidón en el almidón modificado de la invención

Fracciones	Ej. 2	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 21	Ej. 22	C* 07520
M ≥ 1000000	8,5	18,4	6,2	0	14,6	0,9	3,5

## ES 2 618 918 T3

Fracciones	Ej. 2	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 21	Ej. 22	C* 07520
$10e6 > M \geq 10e5$	36,9	43	31,9	2,1	40,7	25,1	45,7
$10e5 > M \geq 10e4$	44,9	36,7	44,1	70,6	39,8	59,7	45,1
$10e4 > M$	9,6	1,9	17,8	27,3	4,9	14,4	5,8

### Ejemplos aplicativos

5 A fin de ilustrar la invención, el almidón modificado se utilizará ahora para la fabricación de salsas de estuco en los ejemplos siguientes.

### Productos utilizados

10 Se han utilizado los productos siguientes para realizar las salsas de estuco:

Látex estireno-butadieno

Pigmento 1: Dispersión de carbonato de calcio

15 Pigmento 2: Dispersión de caolín

Espesante sintético

20 Blanqueante óptico

Agua

Solución acuosa de sosa a una concentración de  $10 \text{ mol.l}^{-1}$

25 Los almidones modificados utilizados en las salsas de estuco son los siguientes:

Almidones modificados de la invención: almidón del ej. 2, 7, 14, 15 y 22.

Almidones comparativos: C\*ICOAT 07520, almidón del ej. 16 y 21.

30

### Preparación de la salsa

35 La salsa de referencia (Ref.), libre de almidón modificado, contiene 10 partes de látex. Para preparar esta salsa, las dispersiones de pigmento se ponen bajo agitación en una cuba de acero inoxidable con la ayuda de una defloculadora motorizada Raineri. El látex se introduce al final de 10 minutos bajo agitación en la cuba. Al final de 30 minutos, los demás constituyentes, es decir el espesante, el blanqueante óptico, el agua y la solución acuosa de sosa, se introducen también sucesivamente en la cuba, añadiéndose cada uno de estos constituyentes 5 minutos después del anterior. La cantidad de sosa se ajusta para obtener un pH de la sosa de 9.

40 Las viscosidades Brookfield y Hércules de la salsa obtenida se miden después según los métodos descritos anteriormente.

Las salsas según la invención (I) y comparativas (CP) difieren de la composición de referencia en que 4 partes de látex son sustituidas por 7 partes de almidón modificado.

45

Estas salsas se preparan de la misma manera que la salsa de referencia, con la diferencia que se introduce el almidón modificado diez minutos después de la introducción del látex, y que se introducen los otros constituyentes veinte minutos después de la introducción de almidón modificado.

50 La composición de las salsas se indica en la tabla 4 siguiente.

### Realización de los papeles

55 Los recubrimientos se realizaron en un papel de base, de gramaje  $80 \text{ g/m}^2$ , con la ayuda de un piloto tipo helicóptero, fabricado por DIXON, con un depósito de salsa de  $7 \text{ a } 8 \text{ g/m}^2$ , adecuándose la velocidad de la máquina a la reología de la salsa. El secado por infrarrojo se realiza con la ayuda de 14 lámparas de 2000 W cada una y el tiempo de secado es de 30 segundos.

60 Los papeles se han calandrado en dos pasos a  $60\text{-}65^\circ\text{C}$  con una presión de  $150 \text{ DaN/cm}$ , en una calandria hoja a hoja del fabricante ABK.

### Características de los papeles obtenidos

## ES 2 618 918 T3

El brillo de los papeles obtenidos después del calandrado se ha medido según la norma TAPPI T 480.

5 Las mediciones del desgarro en estado seco se han determinado con la ayuda de un aparato IGT AIC 2-5 equipado de ruedas dentadas de 50 mm revestidas de una mantilla, con la ayuda de una tinta IGT 3803, sobre muestras de papel de formato 340 x 55 mm.

10 Se deposita la tinta sobre las ruedas dentadas antes de la transferencia sobre el papel. La transferencia se realiza aplicando sobre la rueda dentada una presión de 625 N, siendo la velocidad del soporte de la muestra en aceleración constante y alcanzando una velocidad final de 4 m/s al final de la muestra.

15 El desgarro en estado húmedo se mide según el mismo protocolo, con la diferencia que la velocidad del soporte de la muestra es constante a 0,2 m/s y que se realiza, antes de la transferencia de la tinta, una transferencia de agua. Esta transferencia se realiza con la ayuda de una primera rueda dentada tramada de 38 mm, y aplicando sobre esta rueda dentada una presión de 400 N.

20 Las características de las salsas de estuco realizadas, así como de los papeles obtenidos a partir de estas salsas se detallan en la tabla siguiente.

Tabla 4: Resultados aplicativos

Tipo de ensayo	n° almidón	Brookfield (mPa.s)	Hercules (mPa.s)	Velocidad máxima (m/min)	IGT seco (m/s)	IGT húmedo (m/s)	Brillo (%)
Ref.	Sin almidón	500	35	1300	2,18	93	60,7
I	2	640	44	1100	2,36	86,7	59,1
I	7	750	51	1100	2,18	90,5	60,8
I	14	600	51	1200	2,18	93,1	59,9
I	15	700	53	1200	2,36	92,2	60,9
CP	16	730	46	1300	2,36	71,2	58,1
CP	21	830	51	1200	2,18	67,5	58,4
I	22	690	53,5	1100	2,36	91	59,8
CP	C*ICOAT 07520	980	56	1100	2,54	81,9	57,2

25 Los ensayos han mostrado que los almidones modificados según la invención 2, 7, 14, 15 y 22 permiten obtener unas salsas de estuco que pueden ser aplicadas a una velocidad próxima a la de la salsa de estuco de referencia sin almidón. Algunas de estas salsas pueden incluso ser aplicadas a la misma velocidad que esta salsa de referencia. Esto se muestra también por la viscosidad Brookfield de las salsas de estuco según la invención, que sin ser tan baja como la viscosidad de la salsa de referencia, es más baja en comparación con la viscosidad de las salsas comparativas.

30 El brillo del papel cuché según la invención es también superior al de los papeles cuché comparativos.

35 La resistencia al desgarro en seco es similar, y esto independientemente del papel. Sin embargo, la resistencia al desgarro en húmedo mejora ampliamente ya que alcanza un nivel próximo, incluso idéntico, al del papel cuché de referencia. Esto es particularmente cierto si se comparan los papeles obtenidos a partir de las composiciones de la invención con los obtenidos a partir de las composiciones 16 y 21, que son conformes a la enseñanza del documento EP 1964969 A1.

**REIVINDICACIONES**

1. Salsa de estuco que comprende agua, al menos un pigmento y al menos una dextrina que presenta:
- 5 \* una masa molecular media en peso que va de 250 000 a 2 000 000 Da;
- \* una solubilidad, medida según un ensayo A, que va del 50 al 85%.
2. Salsa de estuco según la reivindicación anterior, caracterizada por que el índice de polidispersabilidad de la dextrina es superior a 5, preferentemente superior a 10, y más preferiblemente aún superior a 15.
- 10 3. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la dextrina presenta una solubilidad según el ensayo A que va del 55 al 65%.
- 15 4. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la dextrina presenta una masa molecular media en peso que va de 380 000 Da a 1 400 000 Da.
5. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la dextrina presenta una fracción másica superior al 5% de moléculas de dextrina de masa molecular superior a 1 000 000 Da, preferentemente una fracción comprendida entre el 5 y el 25%.
- 20 6. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la dextrina comprende, con respecto a su peso total:
- 25 \* una fracción másica comprendida entre el 5 y el 25% de moléculas de almidón de masa molecular superior a 1 000 000 Da,
- \* una fracción másica comprendida entre el 25 y el 50% de moléculas de almidón de masa molecular superior a 100 000 Da y inferior o igual a 1 000 000 Da,
- 30 \* una fracción másica comprendida entre el 30 y el 50% de moléculas de almidón de masa molecular superior a 10 000 Da e inferior o igual a 100 000 Da,
- 35 \* una fracción másica inferior al 20% de moléculas de almidón de masa molecular inferior o igual a 10 000 Da.
7. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende además un polímero adicional clásicamente utilizado como aglutinante en las salsas de estuco, que puede ser un polímero seleccionado entre los polímeros estirénicos, por ejemplo un copolímero estireno-butadieno, estireno-acrilato o estireno-butadieno-acrilato, los polímeros de tipo (met)acrílico o de tipo (met)acrilato, los poliacetatos de vinilo saponificados o no, así como los aglutinantes tales como la caseína, la gelatina, las proteínas de soja, solas o en mezcla entre ellas.
- 40 8. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que comprende, por 100 partes de pigmentos, de 1 a 25 partes de dextrina, de 0 a 10 partes de polímero adicional, siendo la suma de las partes de dextrina y de polímero adicional de 4 a 30.
- 45 9. Salsa de estuco según la reivindicación 8, caracterizada por que comprende, por 100 partes de pigmentos, de 2 a 15 partes de dextrina, de 2 a 7 partes de polímero adicional, siendo la suma de las partes de dextrina y de polímero de 6 a 25 partes.
- 50 10. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que presenta un pH que va de 8 a 10,5, preferiblemente de 8,5 a 10.
- 55 11. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, cuya materia seca está comprendida entre el 40 y el 85%, preferentemente entre el 50 y el 75%, más preferiblemente aún entre el 55 y el 73%.
12. Salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que presenta una viscosidad Brookfield que va de 500 a 2000 mPa.s y/o una viscosidad Hercules que va de 40 a 80 mPa.s.
- 60 13. Procedimiento de preparación de una salsa de estuco según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- \* una etapa de mezcla del agua, del pigmento, de la dextrina y del polímero eventual;
- 65 \* una etapa de recuperación de la salsa de estuco; caracterizada por que la etapa de mezcla se realiza a una temperatura que va de 5 a 50 °C, preferentemente de 15 a 40°C.

14. Procedimiento de estucado de papel, caracterizado por que comprende al menos una etapa de estucado sobre un papel de la salsa de estuco según una de las reivindicaciones 1 a 12, preferentemente de 1 a 5 etapas de estucado, y más preferiblemente aún de 2 a 3 etapas de estucado.

5

15. Papel cuché obtenido a partir del procedimiento según la reivindicación 14.

16. Papel según la reivindicación anterior, caracterizado por que comprende de 1 a 5 capas, preferentemente de 2 a 3 capas, siendo una al menos de dichas capas obtenida a partir de la salsa de estuco, según una de las reivindicaciones 1 a 12.

10

17. Procedimiento de impresión de un papel cuché según la reivindicación 15 o 16, caracterizado por que se trata de una impresión de tipo off-set, huecograbado, rotograbado, litograbado, chorro de tinta o flexografía, preferiblemente de tipo off-set.

15