

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 534**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/15** (2006.01)

**D21H 17/29** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.10.2013 PCT/FR2013/052365**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014 WO14053788**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.10.2013 E 13782800 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.07.2017 EP 2904146**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de una emulsión estable de anhídrido alquenilo succínico (ASA) en una solución acuosa de materia amilácea catiónica, emulsión obtenida y su utilización**

30 Prioridad:

**04.10.2012 FR 1259423**

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

**10.11.2017**

73 Titular/es:

**ROQUETTE FRÈRES (100.0%)  
1 rue de la Haute Loge  
62136 Lestrem, FR**

72 Inventor/es:

**LEROY, NICOLAS y  
DUTHOIT, GILLES**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 641 534 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de una emulsión estable de anhídrido alquenilo succínico (ASA) en una solución acuosa de materia amilácea catiónica, emulsión obtenida y su utilización

5 La presente invención tiene como objetivo un método de fabricación de una emulsión de anhídrido alquenilo succínico (ASA) en una solución acuosa de materia amilácea catiónica, entendiéndose que la fase oleosa está constituida por ASA, desempeñando la solución amilácea la función de soporte de dicha emulsión. Por solución acuosa de materia amilácea catiónica, se entiende una composición que contiene al menos un almidón catiónico en solución acuosa.

10 El procedimiento descrito en la presente solicitud no utiliza bucle de recirculación del producto a nivel de la unidad de emulsificación, y realiza una dilución de la emulsión una vez ésta fabricada: se consigue un producto que tiene una granulometría al mismo tiempo fina, monodispersa y estable en el tiempo. Se proporciona así un procedimiento eficaz, simple de realizar, en particular sobre un sitio de producción papelerero, para suministrar una emulsión que podrá ser almacenada durante las paradas de la máquina de papel para operaciones de limpieza o mantenimiento.

15 En el sector del papel y cartón, las operaciones denominadas de encolado tienen como objetivo conferir a estos soportes unas propiedades mejoradas, en particular en materia de hidrofobización, de resistencia a la penetración de las especies hidrófilas como el agua y las tintas acuosas. A este respecto, se utilizan unas composiciones denominadas de "encolado" que contienen unas sustancias hidrófobas.

20 Uno de los compuestos frecuentemente utilizado en las composiciones de encolado es el anhídrido alquenil succínico o "ASA" (según el acrónimo anglosajón alkenyl succinic anhydrid). Esta especie química que no es miscible en agua debe ponerse en emulsión a fin de utilizarse ventajosamente en forma de un producto líquido: se permite así un buen contacto entre ASA y las fibras de celulosa. La emulsión en cuestión es una emulsión de ASA en una solución acuosa de materia amilácea catiónica; a continuación, en la solicitud, esta se podrá designar también bajo el simple término de emulsión.

25 Para reaslar esta puesta en emulsión, se conoce la utilización de manera concomitante de las soluciones acuosas de materias amiláceas catiónicas de diferentes naturalezas, siendo la materia amilácea eventualmente modificada; la función de tales composiciones es evitar la coalescencia de las partículas de ASA por ionización positiva de la superficie de las partículas, y acercar las partículas de ASA de las fibras por un mecanismo iónico. Ampliamente, se utiliza una relación en peso seco de materia amilácea catiónica / ASA comprendido entre 0,2 y 4. Tales emulsiones son descritas, por ejemplo, en los documentos US 4,606,773 A, WO 2006/096216 A1 y DE 3105903 A1.

30 Además de la capacidad de conferir al producto final unas propiedades mejoradas, la emulsión de ASA en la solución acuosa de materia amilácea catiónica debe disponer de un cierto número de características. Debe presentar, en particular una gran fineza de tamaños de partículas, así como un espectro estrecho de distribución de estos tamaños (producto "monodisperso"). Como se explica en el documento WO 97/35068 A1, estos parámetros condicionan la eficacia de la composición de encolado frente a propiedades de hidrofobia que se supone que confiere.

35 A propósito de esto, es bien conocido que la presencia de partículas "bastas" es una fuente de ensuciamiento, en particular de los materiales diversos en los que transita la composición de encolado, pero también de la sequedad de la máquina de papel, por arrastre con vapor de estas partículas bastas (lo que puede a veces conducir a incendios). Inversamente, las partículas demasiado "finas" de dicha composición atravesarán el lecho fibroso y se transportarán en las aguas de procedimiento durante el escurrido. Por lo tanto, es necesario disponer de una composición de encolado en forma de una emulsión que presenta un máximo de partículas cuyo diámetro se centra en un tamaño óptimo que el experto en la materia estima comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$ .

45 La solicitante ha elaborado recientemente un procedimiento de fabricación de una emulsión de ASA en una composición de materia amilácea catiónica, que conduce a una distribución de tamaños de las partículas, estrecha y centrada sobre un intervalo comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$ , sin la elevación de temperatura de la emulsión, fenómeno que acelera la hidrólisis de ASA. En esta ocasión, ha demostrado que las emulsiones resultantes conferían efectivamente excelentes propiedades de hidrofobización a los papeles en los que están destinadas a utilizarse. Este procedimiento se describe en el documento WO 2013/186491 A1.

50 La clave de este procedimiento se basa en una etapa de puesta en emulsión de una mezcla ASA / solución acuosa de materia amilácea catiónica en un solo paso (es decir sin bucle de recirculación como según la técnica anterior), ajustando al mismo tiempo el contenido en materia seca de la solución acuosa inicial de materia amilácea catiónica entre aproximadamente el 7% y el 12% de su peso total.

55 Sin embargo, parece que las emulsiones así fabricadas no presentan una distribución granulométrica estable de los tamaños de partículas. Así, se ha constatado que el diámetro medio de dichas partículas evolucionaba rápidamente en el tiempo, hacia valores a veces superiores a 4  $\mu\text{m}$ : se aparta por lo tanto sustancialmente del valor óptimo buscado por el fabricante de papel y tal como se ha definido anteriormente, para obtener un encolado eficaz de la hoja de papel. Ahora bien, no es raro que la máquina de papel sea detenida durante varios minutos, incluso varias

horas, para operaciones de limpieza o de mantenimiento. A este respecto, es indispensable que la distribución granulométrica de los tamaños de partículas de la emulsión no varíe.

5 Habiendo llevado a cabo unos trabajos intensivos en este campo, la solicitante ha conseguido mejorar el procedimiento objeto de la solicitud de patente antes citada, a fin de paliar el derivado granulométrico observado anteriormente. Ha constatado en particular que una etapa de dilución de la emulsión mejoraba de manera sustancial y muy ventajosa la estabilidad de la granulometría de dicha emulsión: concretamente, el diámetro medio de las partículas no evoluciona prácticamente más en el tiempo, en periodos que pueden alcanzar 4 horas.

Asimismo, un primer objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de fabricación de una emulsión de ASA en una solución acuosa de materia amilácea catiónica, que comprende las etapas de:

- 10 a) realizar una solución acuosa de materia amilácea catiónica cuyo contenido en materia seca está comprendido entre el 7% y el 12% de su peso total,
- b) mezclar ASA y la solución acuosa de materia amilácea catiónica procedente de la etapa a), a fin de obtener una relación en peso seco materia amilácea catiónica / ASA inferior a 1,
- 15 c) realizar, en un solo paso, en una unidad de emulsificación, una emulsión a partir de la mezcla procedente de la etapa b), y esto sin bucle de recirculación,
- d) diluir la emulsión procedente de la etapa c) en un factor comprendido entre 1,5 y 3,5, en lo referente al contenido en materia amilácea catiónica seca con respecto al agua.

20 La etapa d) es por lo tanto aquí la etapa crucial del procedimiento objeto de la presente invención. La dilución de la emulsión se realiza por adición de agua en esta, a partir de cualquier medio bien conocido por el experto en la materia. El factor de dilución está por lo tanto comprendido entre 1,5 y 3,5; por dilución, se entiende la dilución de la materia amilácea catiónica con respecto al agua contenida en dicha emulsión. Como lo muestran los ejemplos que soportan la presente solicitud, la granulometría de la emulsión es menos estable en el tiempo si se aplica un factor de dilución no comprendido entre 1,5 y 3,5. Finalmente, los ejemplos demuestran también que la dilución de la solución inicial de materia amilácea catiónica no constituye una respuesta satisfactoria: conduce a emulsiones cuyo diámetro medio es demasiado importante (del orden de 2  $\mu\text{m}$ ).

25

Diluyendo de esta manera la emulsión fabricada, se obtiene un producto con las características granulométricas estables en el tiempo, en particular en periodos que pueden alcanzar las 4 horas. El experto en la materia sabrá adaptar el factor de dilución, en particular en función del contenido en materia seca de la solución acuosa inicial de materia amilácea catiónica: buscará diluir esta, a fin de obtener un contenido en materia seca comprendida entre 4% y 6% en peso de materia amilácea catiónica.

30

Se tiene que indicar que el experto en la materia sabe que en el momento en el que dicha emulsión debe utilizarse (por ejemplo introducida en la máquina de papel), debe sufrir una última dilución para alcanzar una materia seca en materia amilácea catiónica del orden del 1% en peso: es a este porcentaje en que el almidón está presente en el proceso de fabricación de la hoja de papel.

35 La etapa a) de realización de la solución acuosa de materia amilácea catiónica consiste o bien en proporcionar una solución acuosa de materia amilácea catiónica, tal como comercialmente disponible, o bien diluir esta con agua, para obtener el contenido en materia seca deseado.

40 En cualquier caso, se precisa que la expresión materia amilácea catiónica designa una materia amilácea obtenida por cualquiera de los procedimientos conocidos de cationización en medio acuoso, en medio disolvente o en fase seca, cuando este procedimiento permite a uno o varios grupos nitrogenados de naturaleza electropositiva fijarse sobre dicha materia amilácea. Se podrá también hacer referencia al documento WO 2005/014709 A1. A título de ejemplos de solución acuosa de materias amiláceas catiónicas que pueden utilizarse según la presente invención, se pueden citar los productos comercializados bajo la gamma VECTOR<sup>®</sup> SC e IC (ROQUETTE<sup>®</sup>), Raisabond<sup>®</sup> 15 (CHEMIGATE), Licocat<sup>®</sup> P (SUEDSTAERKE<sup>®</sup>), Lyckeby<sup>®</sup> LP 2145 y LP 1140 (LYCKEBY<sup>®</sup>), Redisize<sup>®</sup> 205 y Redibond<sup>®</sup> 4000 (NATIONAL STARCH<sup>®</sup>) y Raifix<sup>®</sup> 25035 y 01035 (CIBA RAISIO<sup>®</sup>).

45

La etapa b) consiste, a partir de medios de mezcla clásicos, que permiten en particular regular las concentraciones másicas de los constituyentes, en realizar la mezcla entre la solución acuosa de materia amilácea catiónica procedente de la etapa a) y ASA. La relación en peso seco materia amilácea catiónica / ASA, está preferiblemente comprendido entre 0,2 y 0,6, y muy preferiblemente entre 0,3 y 0,5. Dicha mezcla y ASA son llevados a nivel de un mezclador que es idealmente un mezclador estático, pero también puede consistir en una mezcla dinámica, o un mezclador denominado "venturi", según la expresión bien conocida por el experto en la materia.

50

La etapa c) consiste en hacer circular en un solo paso la mezcla que se ha obtenido en la etapa b), en una unidad de emulsificación. Esta unidad designa todos los dispositivos bien conocidos por el experto en la materia, y que disponen en particular de medios mecánicos cuya finalidad es micronizar y dispersar de manera homogénea el líquido que se desea poner en emulsión. Tales dispositivos son en particular los materiales Process Pilot DR 2000/4

55

(IKA<sup>®</sup>) o Ytron Z (YTRON<sup>®</sup>).

5 La unidad en la que se realiza la solución acuosa de materia amilácea catiónica (a'), el mezclador (b'), la unidad de puesta en emulsión (c'), los dispositivos de dilución (d') son unos equipos muy clásicos, conectados entre sí idealmente por unos conductos, que permiten la circulación de los diferentes líquidos. Los equipos, en el sentido de la presente invención, deben entenderse como unos dispositivos aptos para la realización del procedimiento según la invención, a escala industrial. Típicamente, la fabricación de la emulsión consume al menos 5 litros de ASA por hora, preferiblemente al menos 10 litros de ASA por hora.

10 El procedimiento según la presente invención se caracteriza también por que ASA es un producto preferiblemente de origen sintético; se trata de aceites modificados que resultan de cortes en C16-C18. Entre los ASA comercialmente disponibles y utilizables en la presente invención, se podrá citar el producto Chemsized<sup>®</sup> A 180 (CHEMEC<sup>®</sup>).

15 Este procedimiento se caracteriza también por que la solución acuosa de materia amilácea catiónica presenta un porcentaje de nitrógeno fijado inferior al 3,5%, preferiblemente comprendido entre el 0,3% y el 3,5%, muy preferiblemente entre el 0,7% y el 2% en peso seco de nitrógeno con respecto al peso total de materia amilácea catiónica.

20 Esta materia amilácea catiónica se puede modificar eventualmente a partir de una operación seleccionada de entre la hidrólisis, las transformaciones químicas y físicas, mecánicas, termomecánicas o también térmicas. Una operación de hidrólisis, que tiene como objetivo directamente la reducción de la masa molecular y, en la mayoría de los casos, la reducción de la viscosidad, se puede llevar a cabo mediante diversos medios tales como químicos, habitualmente por la acción de un ácido, de una base o de un agente oxidante o mediante una acción enzimática, lo más habitualmente por amilasa. Las modificaciones químicas habituales son de diferentes naturalezas tales como la oxidación, en particular con hipoclorito, la esterificación, como la acetilación, la eterificación, por ejemplo, por cationización, carboximetilación o hidroxipropilación. Los tratamientos físicos se pueden llevar a cabo gracias a medios termomecánicos, como la extrusión o la pre-gelatinización, o térmicos, como los conocidos por el experto en la técnica bajo el nombre de Hot Moisture Treatment (HMT) o Annealing.

Otro objeto de la presente invención consiste en un dispositivo que comprende:

- a') una unidad de almacenamiento de una solución acuosa de materia amilácea catiónica,
- b') una unidad de mezcla de ASA y de solución acuosa de materia amilácea catiónica, conectada con la unidad a'),
- 30 c') una unidad de emulsificación de la mezcla de ASA y de la solución acuosa de materia amilácea catiónica, conectada con la unidad b') y libre de bucle de recirculación,
- d') una unidad de dilución de la emulsión, conectada con la unidad c').

Este dispositivo es particularmente adecuado para la realización del procedimiento según la invención.

35 La presente invención tiene por lo tanto en particular como objeto un procedimiento de fabricación de una emulsión de ASA en una solución acuosa de materia amilácea catiónica, tal como se ha descrito anteriormente, que se realiza en un dispositivo constituido de:

- una unidad de almacenamiento a') de una solución acuosa de materia amilácea catiónica, para la realización de la etapa a),
- una unidad de mezcla b') de ASA y de solución acuosa de materia amilácea catiónica, conectada con la unidad a') para la realización de la etapa b),
- 40 - una unidad de emulsificación c') de la mezcla de ASA y de la solución acuosa de materia amilácea catiónica, conectada con la unidad b') y libre de bucle de recirculación, para la realización de la etapa c),
- una unidad de dilución d') de la emulsión, conectada con la unidad c'), para la realización de la etapa d).

45 Las diferentes unidades se han descrito anteriormente. Están conectadas entre sí mediante conductos y bombas que aseguran la circulación de los productos dentro de estos conductos. El experto en la materia sabrá adaptar dicho dispositivo para su utilización en el interior de una fábrica de producción papelera.

Otro objeto de la presente invención consiste en una emulsión de ASA en una solución acuosa de materia amilácea catiónica, que presenta:

- una relación en peso seco materia amilácea catiónica / ASA, inferior a 1, preferiblemente comprendido entre 0,2 y 0,6, y muy preferiblemente entre 0,3 y 0,5.
- 50 - una distribución de tamaños de las partículas tal que al menos el 80% en volumen de dichas partículas presentan

un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ , y un diámetro medio comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  u 1,5  $\mu\text{m}$ , tal como se determina mediante granulometría láser mediante un dispositivo comercializado por la compañía MALVERN® bajo el nombre de Mastersizer® 2000,

- 5 - un contenido en materia seca de materia amilácea catiónica comprendido entre el 4% y el 6% con respecto al agua contenida en dicha emulsión.

Esta emulsión se caracteriza también por que el ASA que contiene es un producto preferiblemente de origen sintético.

- 10 Se caracteriza también por que la materia amilácea catiónica que comprende presenta un porcentaje de nitrógeno fijado inferior al 3,5%, preferiblemente comprendido entre el 0,3% y el 3,5%, muy preferiblemente entre el 0,7% y el 2% en peso seco de nitrógeno con respecto al peso total de materia amilácea catiónica.

Dicha materia amilácea catiónica se puede modificar eventualmente a partir de una operación seleccionada entre la hidrólisis, las transformaciones químicas y físicas, mecánicas, termomecánicas o también térmicas como se ha indicado anteriormente.

- 15 Otro objeto de la presente invención consiste en una composición de encolado que contiene la emulsión de ASA en una solución acuosa de materia amilácea tal como se ha descrito anteriormente.

Un último objeto de la presente invención consiste en la utilización de dicha emulsión en una operación de encolado de una hoja de papel o de cartón.

Los ejemplos siguientes permiten apreciar mejor la naturaleza de la presente invención, sin no obstante limitar su alcance.

20 Ejemplos

En todos los ejemplos, la granulometría de las emulsiones se analiza a partir de un granulómetro láser comercializado por la compañía MALVERN® bajo el nombre de Mastersizer® 2000, con los parámetros siguientes:

- 800 ml de agua desmineralizada
- agitación de 1900 rpm
- 25 - medición "background": 10 s
- 3 mediciones consecutivas por muestra (tiempo entre las mediciones: 0 s)
- duración de cada medición: 10 s
- oscuración láser: entre el 8% y el 13%
- índice de refracción: 1,5
- 30 - dispersante (agua) índice de refracción; 1,33
- absorción: 0,01
- modelo de forma de partículas = esférica

- 35 En la presente solicitud, se hablará de distribución "estrecha" de tamaños de partículas, cuando al menos el 80% en volumen de dichas partículas presenten un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ , y cuando el diámetro medio esté comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$ .

Ejemplo 1

- 40 Este ejemplo tiene como objetivo ilustrar la fabricación de emulsión de ASA en una solución acuosa de materia amilácea catiónica en el ámbito de un dispositivo según la invención, libre de un bucle de recirculación a nivel de la unidad de emulsificación, y con un dispositivo según la técnica anterior. Tiene también como objetivo ilustrar la influencia del contenido en materia seca de la solución acuosa inicial de materia amilácea catiónica sobre la granulometría de la emulsión realizada.

- 45 Se utiliza una solución acuosa de materia amilácea catiónica, comercializada por la compañía ROQUETTE® bajo el nombre de VECTOR® SCA 2015. Se utiliza también ASA que es el producto Chemsizer® A180 comercializado por la compañía CHEMEC®. Este producto contiene el 0,5% en peso de dioctil sulfosuccinato de sodio como tensioactivo (también denominado "DOSS").

La alimentación en agua se realiza a partir de una red de distribución existente. Las transferencias y

## ES 2 641 534 T3

determinaciones de ASA y de la solución acuosa de materia amilácea catiónica hacia esta plataforma de puesta en emulsión se realizan desde su contenedor móvil o depósito de almacenamiento respectivo, mediante conductos y bombas volumétricas, cuyas velocidades de rotación dependen de las consignas de caudal deseadas y de la relación pretendida de materia amilácea catiónica (seco) / ASA.

- 5 La solución acuosa de materia amilácea catiónica se diluye en línea. El caudal de agua de dilución se ajusta por el caudal de la solución acuosa de materia amilácea catiónica comercial, en función de la materia seca deseada. Un mezclador estático permite homogeneizar esta solución acuosa diluida. La ASA se introduce después en línea, en la solución acuosa diluida y homogénea de materia amilácea catiónica.

- 10 Esta mezcla "solución acuosa de materia amilácea catiónica / ASA" se transporta entonces hacia un conducto hasta el emulsionador. Este sistema de puesta en emulsión mono-paso y continuo, posee una serie de 3 rotores/estatores consecutivos, de los cuales cada rotor y cada estator está compuesto de 3 filas de coronas dentadas concéntricas. Este procedimiento funciona a velocidad variable; la velocidad de rotación depende del caudal hidráulico pasante, de la naturaleza de los constituyentes y de sus proporciones, de la presión en la cámara de emulsión, así como de la fineza de la emulsión deseada. La salida del emulsionador está provista de un sensor de temperatura, de un sensor de presión, de una válvula que permite mantener una presión de 3 bares en el procedimiento, después de un caudalímetro.

En este ejemplo, se hace variar la materia seca de la solución acuosa de materia amilácea catiónica del 3% al 20%, la relación seca materia amilácea catiónica / ASA de 0,3 a 0,5, el caudal a la salida del emulsionador de 80 a 140 kg/h, estando la velocidad periférica del rotor del emulsionador fijada a 40 m/s.

- 20 En todos los ensayos, se mide la temperatura T°C de la emulsión a la salida de la unidad de emulsificación, y se realiza un análisis granulométrico según el protocolo ya expuesto, a fin de determinar el diámetro medio así como el parámetro %< 2 µm. En todos los ensayos, salvo el ensayo nº 6, se recupera la emulsión a la salida de la unidad de emulsificación, y según el ensayo nº 6, se hace recircular al menos una vez más la emulsión en dicha unidad.

Los resultados se han detallado en la tabla 1, con las abreviaturas siguientes:

- 25 Caudal (kg/h): caudal en salida del emulsionador

MA / ASA: relación en peso seco materia amilácea catiónica / ASA

ES MA (%): extracto seco en materia amilácea catiónica de la solución inicial

T° (°C): temperatura de la emulsión final a la salida del emulsionador

%<2 µm: % en volumen de partículas que tienen un diámetro inferior a 2 µm

- 30 d medio (µm): diámetro medio de las partículas

Tabla 1

Ensayo	Caudal (kg/h)	MA/ASA	ES MA (%)	T°(°C)	%<2 µm	d medio (µm)
1	125	0,5	5	40	64,9	2,03
2	80	0,3	5	44	77,0	1,80
3	125	0,3	3	39	39,1	2,58
4	110	0,3	3	38	34,7	2,80
5	125	0,3	8	46	80,2	1,43
6	100	0,3	20	83	47,0	2,36
7	140	0,3	13	56	58,2	2,04
8	125	0,3	7	43	82,5	1,46
9	125	0,5	7	42	84,9	1,48
10	125	0,5	6	41	81,7	1,49

Los ensayos nº 1 a 4 demuestran que, a dos relaciones MA / ASA dadas y para un extracto seco de materia amilácea catiónica demasiado bajo (3% y 5%), se llega a un diámetro medio demasiado importante (en particular

muy superior a 2  $\mu\text{m}$  para los ensayos n<sup>o</sup> 3 y n<sup>o</sup> 4) y/o a un valor de  $\%<2 \mu\text{m}$  demasiado bajo. Por lo tanto, no se dispone de una cantidad óptima de partículas cuyo diámetro está comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$ , lo que significa que se generan unas partículas de tamaño más importante que pueden ocasionar unos problemas de ensuciamiento.

- 5 De la misma manera, los ensayos n<sup>o</sup> 6 y 7 realizados con un extracto seco importante en materia amilácea no dan la granulometría deseada. Además, conducen a temperaturas de emulsión elevadas que tienen el riesgo de facilitar unos fenómenos nefastos de hidrólisis del ASA.

10 En definitiva, sólo los ensayos n<sup>o</sup> 5, 8, 9 y 10 conducen a un producto final caracterizado por un diámetro medio de partículas comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$ , con un índice  $\%<2 \mu\text{m}$  superior al 80%, y con una baja elevación de la temperatura. Se dispone así de una emulsión potencialmente muy eficaz como agente de encolado de por su granulometría, y ventajosamente libre de cualquier fenómeno nefasto de hidrólisis.

#### Ejemplo 2

15 En este ejemplo, se coloca en las condiciones óptimas según el ejemplo 1, a saber, utilización de una solución acuosa de materia amilácea catiónica cuyo contenido en materia seca es igual al 8%, en combinación con ASA, a fin de obtener una relación en peso seco materia amilácea catiónica / ASA igual a 0,3. Se realizan unas emulsiones en las mismas condiciones de realización que anteriormente. Se estudia aquí la evolución del diámetro medio de la emulsión en el tiempo, dependiendo si la emulsión se diluye o no. Se mide el carácter hidrófobo de un papel fabricado con una emulsión diluida o no, después de diferentes tiempos de almacenamiento.

20 Se empieza por lo tanto realizando una emulsión de ASA en una solución acuosa de materia amilácea catiónica, a partir de VECTOR<sup>®</sup> SCA 2015 (cuya materia seca está fijada a 8%) y de Chemsizer<sup>®</sup> A 180 (con una relación en peso seco materia amilácea catiónica / ASA igual a 0,3).

La emulsión se fabrica en condiciones idénticas a las descritas en el ejemplo 1. El caudal en salida del emulsionador es de 120 kg/h, estando la velocidad periférica del rotor del emulsionador fijada a 40 m/s.

25 Una parte de la emulsión fabricada se almacena: este producto se denomina "emulsión 1". La otra parte está diluida de un factor 2 en lo que se refiere al contenido en materia amilácea catiónica seca con respecto al agua: este producto se denomina "emulsión 2".

Cada emulsión se almacena a temperatura ambiente.

30 En diferentes instantes, se determina según el método ya indicado el valor del diámetro medio de cada emulsión 1 y 2. En diferentes instantes, se extrae también una parte de cada emulsión (diluida o no), para realizar unas hojas de papel de laboratorio, y medir el grado de hidrofobicidad (Cobb60).

Concretamente, estas hojas de papel de laboratorio, denominadas también hojas de prueba, se fabrican a partir de un dispositivo FRET (hojas de prueba de retención) comercializado por la compañía TECHPAP. Tales hojas de prueba tienen características próximas a las del papel industrial cliente, en particular en lo que se refiere a la floculación y a las retenciones.

35 El procedimiento de fabricación de la hoja de prueba utiliza una pasta de papel que es una pasta de fibras vírgenes (50% resinosos, 50% hojosos) con un nivel de refinado de 35<sup>o</sup> Shopper (<sup>o</sup>SR). Se añade un 35% (en peso seco con respecto al peso total de la pasta) de carbonato de calcio natural comercializado por la compañía OMYA<sup>®</sup> bajo el nombre de Omyalite<sup>®</sup> 50. La suspensión fibrosa cargada tiene una concentración de 2,5 g/l. Se añade después un 0,3% (equivalente seco/papel) de un pegamento de HICAT<sup>®</sup> 5163 AM (ROQUETTE<sup>®</sup>). Se añade finalmente un 0,35% (con respecto al papel) de la emulsión de ASA. Se realiza así una hoja de prueba que presenta un gramaje de 70 g/m<sup>2</sup>.

45 Después de la fabricación de la hoja de prueba, ésta se coloca entre 2 papeles secantes y el conjunto se coloca 2 veces en una prensa de rodillo de marca TECHPAP. La hoja de prueba se separa después de los papeles secantes y después se coloca en una secadora de marca TECHPAP, durante 5 minutos a 100°C. Después, se realiza una maduración de las hojas de prueba, colocando estas durante 30 minutos en un horno a 110°C, para permitir al agente de encolado conferir al papel su carácter hidrófobo. Las hojas de prueba se colocan después un mínimo de 24 horas en una habitación acondicionada a 23°C (+/- 1°C) y 50% de humedad relativa (+/-2%)(normas ISO 187: 1990 y Tappi T402 sp-08).

50 Se realiza entonces una medición de Cobb 60 (normas ISO 535:1991 y Tappi T441 om-04) que es relativa a la hidrofobicidad del papel: cuanto más baja sea la cantidad de agua absorbida, más hidrófobo será el papel.

La tabla 2 resume los valores de diámetro medio ( $\mu\text{m}$ ) obtenidas, para las emulsiones 1 y 2, a diferentes instantes de almacenamiento y los valores de Cobb60 (g/m<sup>2</sup>) medidos sobre las hojas de prueba preparadas con estas 2 emulsiones.

Tabla 2

Emulsión	Tiempo de almacenamiento (h)	d medio ( $\mu\text{m}$ )	Cobb60 (g/m <sup>2</sup> )
emulsión 1	0	1,11	20
emulsión 1	1	1,14	23
emulsión 1	2	3,52	70
emulsión 2	0	1,11	20
emulsión 2	1	1,12	20
emulsión 2	2	1,13	25
emulsión 2	3	1,14	30
emulsión 2	4	1,25	35
emulsión 2	5	2,02	56

5 Esta tabla demuestra que sin el efecto de dilución (emulsión 1), se observa una deriva del diámetro medio de la emulsión, y por lo tanto una pérdida del grado de hidrofobicidad de la hoja de papel muy clara más allá de 1 hora de almacenamiento. De manera muy ventajosa, el producto diluido (emulsión 2) presenta todavía un diámetro muy estable al final de 3 horas (es también el caso para el valor correspondiente de Cobb60); el diámetro medio empieza a evolucionar al final de 4 horas, así como el grado de hidrofobicidad de la hoja de papel. Después de 5 horas, estas evoluciones son notables, pero sigue siendo no obstante bien inferiores a las observadas más allá de 1 hora para el producto no diluido.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de una emulsión de ASA (anhídrido alqueno succínico) en una solución acuosa de materia amilácea catiónica, que comprende las etapas de:
- 5 a) realizar una solución acuosa de materia amilácea catiónica cuyo contenido en materia seca está comprendido entre el 7% y el 12% de su peso total,
- b) mezclar ASA y la solución acuosa de materia amilácea catiónica procedente de la etapa a), a fin de obtener una relación en peso seco materia amilácea catiónico / ASA inferior a 1, preferiblemente comprendida entre 0,2 y 0,6, y muy preferiblemente entre 0,3 y 0,5,
- 10 c) realizar en un solo paso en una unidad de emulsificación una emulsión a partir de la mezcla procedente de la etapa b), sin bucle de recirculación,
- d) diluir la emulsión procedente de la etapa c) en un factor comprendido entre 1,5 y 3,5 en lo que se refiere al contenido en materia amilácea catiónica seca con respecto al agua.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la solución acuosa de materia amilácea catiónica presenta un porcentaje de nitrógeno fijado inferior al 3,5%, preferiblemente comprendido entre el 0,3% y el 3,5%, muy preferiblemente entre el 0,7% y el 2% en peso seco de nitrógeno con respecto al peso total seco de materia amilácea catiónica.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que ASA es un producto de origen sintético.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la materia amilácea catiónica se modifica a partir de una operación seleccionada entre la hidrólisis, las transformaciones químicas y físicas, mecánicas, termomecánicas o también térmicas.
- 20 5. Dispositivo que comprende:
- a') una unidad de almacenamiento de una solución acuosa de materia amilácea catiónica,
- a) b') una unidad de mezcla de ASA y de solución acuosa de materia amilácea catiónica, conectada con la unidad a'),
- 25 c') una unidad de emulsificación de la mezcla de ASA y de la solución acuosa de materia amilácea catiónica, conectada con la unidad b') y libre de bucle de recirculación,
- b) d') una unidad de dilución de la emulsión, conectada con la unidad c').
6. Emulsión de ASA en una solución acuosa de materia amilácea catiónica, que presenta:
- 30 - una relación en peso seco materia amilácea catiónica / ASA inferior a 1, preferiblemente comprendida entre 0,2 y 0,6, y muy preferiblemente entre 0,3 y 0,5,
- una distribución de tamaños de las partículas tal que al menos el 80% en volumen de dichas partículas presenta un diámetro inferior a 2  $\mu\text{m}$ , y un diámetro medio comprendido entre 1  $\mu\text{m}$  y 1,5  $\mu\text{m}$ , tal como se determina por granulometría láser mediante un dispositivo comercializado por la compañía MALVERN bajo el nombre de
- 35 Mastersizer 2000,
- un contenido en materia seca de materia amilácea catiónica comprendido entre el 4% y el 6% con respecto al agua contenida en dicha emulsión.
7. Emulsión según la reivindicación 6, caracterizada por que el ASA que contiene es un producto preferiblemente de origen sintético.
- 40 8. Emulsión según una de las reivindicaciones 6 o 7, caracterizada por que la materia amilácea catiónica que comprende presenta un porcentaje de nitrógeno inferior al 3,5%, preferiblemente comprendido entre el 0,3% y el 3,5%, muy preferiblemente entre el 0,7% y el 2% en peso seco de nitrógeno con respecto al peso total de materia amilácea catiónica.
- 45 9. Emulsión según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada por que la materia amilácea catiónica se modifica a partir de una operación seleccionada de entre la hidrólisis, las transformaciones químicas y físicas, mecánicas, termomecánicas o también térmicas.
10. Composición de encolado que contiene una emulsión de ASA en una solución acuosa de materia amilácea, según una de las reivindicaciones 6 a 9.

11. Utilización de una emulsión según una de las reivindicaciones 6 a 9, o de una composición según la reivindicación 10, en una operación de encolado de una hoja de papel o de cartón.