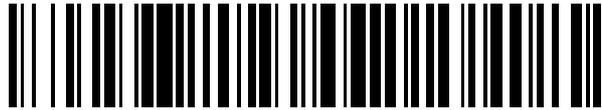


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 819**

51 Int. Cl.:

**D21H 17/16** (2006.01)  
**D21H 17/17** (2006.01)  
**D21H 17/24** (2006.01)  
**D21H 17/31** (2006.01)  
**D21H 21/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2015 PCT/FI2015/050076**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15118228**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2015 E 15706493 (2)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017 EP 3102736**

54 Título: **Una composición de apresto estabilizada**

30 Prioridad:

**06.02.2014 FI 20145118**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**STRENGELL, REETTA;  
LINDFORS, JUHA;  
HYVÄRINEN, SARI y  
VUOTI, SAULI**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 655 819 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**

Una composición de apresto estabilizada

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a la elaboración de papel y especialmente a una formulación de apresto estabilizada para usarla en la elaboración de papel y a un método para el apresto del papel.

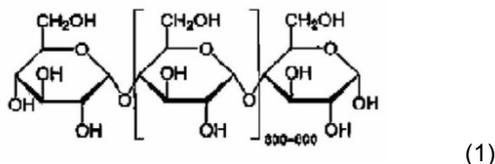
**Antecedentes**

10 El apresto hace que la red de fibra natural sea hidrófoba y por lo tanto evita o reduce la penetración del agua u otros líquidos acuosos en el papel. El apresto evita la difusión y penetración de la tinta o de los colores de impresión. Las fibras para la fabricación de papel tienen una gran tendencia a interactuar con el agua. Esta propiedad es importante para el desarrollo de fuertes enlaces de hidrógeno entre las fibras, especialmente durante el secado, y también es la razón de por la que el papel pierde su resistencia cuando se vuelve a humedecer. Una alta absorbancia es importante para algunos grados de papel, tales como el papel toalla y el papel tisú. También el papel medio corrugado debe ser capaz de absorber hasta cierto grado para cambiar adecuadamente en el procedimiento de corrugación. Por otra parte, dichas propiedades son desfavorables para muchos grados de papel, por ejemplo para 15 el envasado de líquidos, capa exterior del papel corrugado, papeles de escritura y de impresión y la mayoría de los papeles especiales. La absorción de agua y líquido puede reducirse mediante la adición de agentes de apresto al papel base y/o por su aplicación a la superficie del papel.

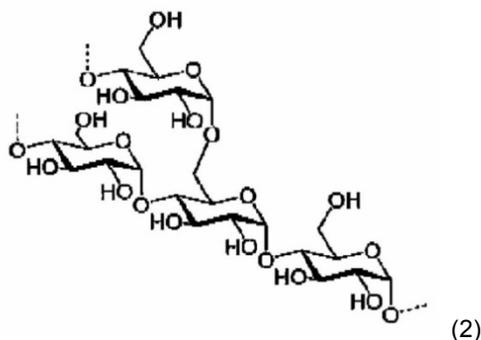
20 Desde la década de 1950, se han comercializado varias formas de apresto de colofonia en forma de pasta, formulaciones dispersas o fortificadas, apresto de dímero de alquilceteno (AKD), apresto de anhídrido alquénilsuccínico (ASA) y polímeros principalmente con base de acrilato de estireno y maleinato de estireno a veces denominados agentes poliméricos de apresto (PSA). Actualmente, además del almidón para la mejora de la resistencia del papel y los aglomerantes poliméricos para el revestimiento del papel, los agentes de apresto son los aditivos mejoradores de calidad más importantes en la elaboración del papel.

25 Cuando se aplica en la elaboración del papel, se prepara una emulsión o una dispersión del agente de apresto. Entre otros usos en la elaboración del papel, el almidón cationizado se usa también habitualmente como agente estabilizante de las emulsiones o dispersiones del agente de apresto.

El almidón puro es un polvo blanco, insípido e inodoro que es insoluble en agua fría o en alcohol. Consiste en dos tipos de moléculas: la amilosa lineal y helicoidal:

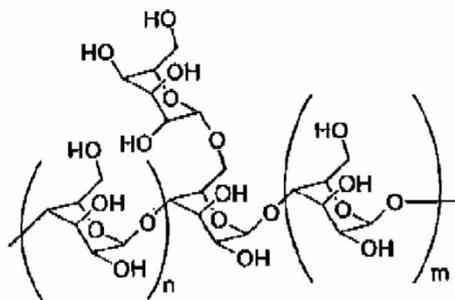


30 y la amilopectina ramificada:



Dependiendo del origen de la planta del almidón, generalmente contiene de 20% a 25% de amilosa y de 75% a 80% de amilopectina en peso.

35 Los galactomananos son polisacáridos que consisten en un esqueleto de manosa con grupos laterales galactosa. Un segmento de galactomanano que muestra el esqueleto de manosa con una unidad de galactosa ramificada en la parte superior se muestra a continuación:



(3)

Los galactomananos no iónicos, tales como la goma guar, se han usado en emulsiones de agentes de apresto de ASA en condiciones controladas. Estas emulsiones de ASA-goma guar se sometieron a varios tratamientos usando un rotor de deposición. Habitualmente, cuanto más goma guar se usa en la emulsión, más estable es la emulsión. El uso de un tensioactivo adicional produce incluso menos deposición y un menor tamaño de partícula medio de la emulsión.

En el documento US4606773 se prepara una emulsión de agente de apresto de papel de tipo anhídrido alqueni succínico (ASA) usando un polímero soluble en agua catiónico y un almidón catiónico como emulsionantes. En el método descrito, se usa un polímero soluble en agua como adyuvante de emulsionamiento. Se usa un polímero modificado catiónicamente que tiene un peso molecular que varía entre 20.000-750.000 junto con un almidón catiónico soluble en agua, donde la relación en peso entre el almidón catiónico y el polímero es de 75:25 a 25:75.

El documento WO2008/145828 A1 describe un éster de xilano que puede estar presente en una composición de apresto. Los ésteres se producen haciendo reaccionar el xilano con un ácido carboxílico alifático de cadena corta, tal como el ácido fórmico, acético, propiónico o butírico.

En la aplicación del almidón cationizado para la estabilización del ASA habitualmente se usa una relación de 1:1 a 4:1 entre el almidón y el ASA. Además, el almidón usado también es una fuente importante de nutrición. Por lo tanto, para desarrollar soluciones más sostenibles para el futuro, debería ser muy ventajoso desarrollar y usar agentes de apresto que comprendan productos químicos no basados en alimentos como emulsionantes en la elaboración de papel.

### Compendio de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar una formulación de un agente de apresto estable para usarla en la elaboración de papel y de productos de papel.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una formulación de un agente de apresto cuyos componentes tienen origen no alimentario haciendo de esta forma que la formulación de agente de apresto sea más sostenible en su uso.

Todavía un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un agente estabilizante más eficiente para usarlo en formulaciones de apresto.

La presente invención proporciona derivados modificados de polisacáridos no alimentarios anti-nutricionales. Los polisacáridos no alimentarios modificados se usan con éxito como estabilizantes en formulaciones de apresto y son especialmente adecuados para la elaboración de papel y productos de papel según la presente invención.

Habitualmente se ha usado el almidón como estabilizador para los agentes de apresto. La presente invención proporciona una alternativa atractiva, más sostenible, para el almidón, cuya alternativa es de origen no alimentario. Por objetivos técnicos, se deben usar biopolímeros inofensivos medioambientalmente en lugar de almidón nutricionalmente importante.

Una ventaja de reemplazar el almidón por un polisacárido no alimentario antinutricional es que se hace que haya más almidón disponible para objetivos nutricionales.

Otra ventaja del método y el producto de la presente invención es que la concentración de los polisacáridos no alimentarios necesarios para proporcionar el efecto estabilizante necesario para la formulación de apresto disminuye notablemente en comparación con otros estabilizantes, proporcionando así un efecto de estabilización aumentado. Por lo tanto, se necesitan considerablemente menos polisacáridos según la presente invención en comparación con, por ejemplo, la cantidad de almidón necesaria. Esto puede disminuir además el coste de preparación de las emulsiones de agente de apresto y eventualmente también el coste de la formulación del agente de apresto.

Todavía otra ventaja de proporcionar el efecto estabilizante necesario usando menos agente estabilizante es que se puede disminuir también la cantidad de productos químicos necesarios en el procesamiento subsiguiente. Cuando se usa almidón como estabilizante no es retenido totalmente en el papel. El material no retenido estará contenido en los efluyentes del procedimiento de elaboración de papel. Por lo tanto, el uso de almidón aumentará la carga orgánica de las aguas residuales del procedimiento de elaboración del papel. Cuando se usan polisacáridos no alimentarios modificados según la presente invención, tales como xilano o arabinogalactano, la cantidad de estabilizador necesario es considerablemente menor, disminuyendo también la carga orgánica de las aguas residuales.

La presente invención proporciona un método para la preparación de polisacáridos no alimentarios modificados que proporciona un efecto estabilizante aumentado de la formulación de apresto.

La presente invención proporciona además una formulación de apresto estabilizada y un método para su preparación. El uso de la formulación también se describe.

### Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra los resultados de hidrofobicidad del ensayo Cobb60 medidos en hojas de papel en las que se usa xilano cationizado con GTAC para estabilizar una formulación de agente de apresto de ASA.

La figura 2 muestra los resultados de hidrofobicidad del ensayo Cobb60 medidos en hojas de papel en las que se usa arabinogalactano cationizado con GTAC para estabilizar una formulación de agente de apresto de ASA.

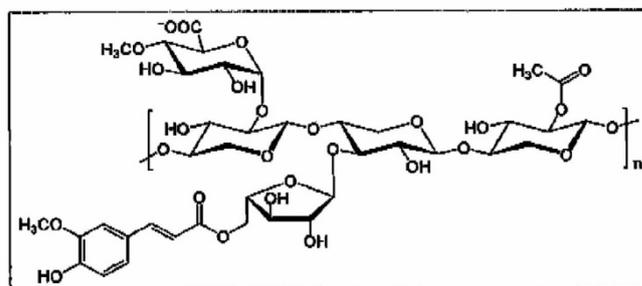
### Descripción detallada de la presente invención

Por polisacáridos no alimentarios se entienden los polisacáridos no sirven para proporcionar una fuente para una dieta nutricional. A diferencia del almidón, los polisacáridos no alimentarios no pueden ser utilizados con objetivos nutricionales.

Los polisacáridos no alimentarios incluyen los polisacáridos no amiláceos (NSP) no digeribles que consisten en cadenas largas de unidades de repetición de glucosa. A diferencia de los almidones, las unidades de glucosa en los polisacáridos no amiláceos están unidas por enlaces beta-acetal. El enlace beta-acetal no puede romperse por acción de las enzimas en el tracto digestivo. Los polisacáridos no amiláceos incluyen, por ejemplo, las celulosas, hemicelulosas, gomas, pectinas, xilanos, mananos, glucanos y mucilagos. Los NSPs encontrados habitualmente en el trigo son los arabinoxilanos y la celulosa. En la presente invención, los polisacáridos no alimentarios se eligen preferiblemente entre el xilano, el arabinogalactano o mezclas de ellos.

En un modo de realización, la formulación de apresto estabilizada de la presente invención comprende un agente de apresto y un polisacárido no alimentario modificado que comprende xilano o arabinogalactano o mezclas de ellos.

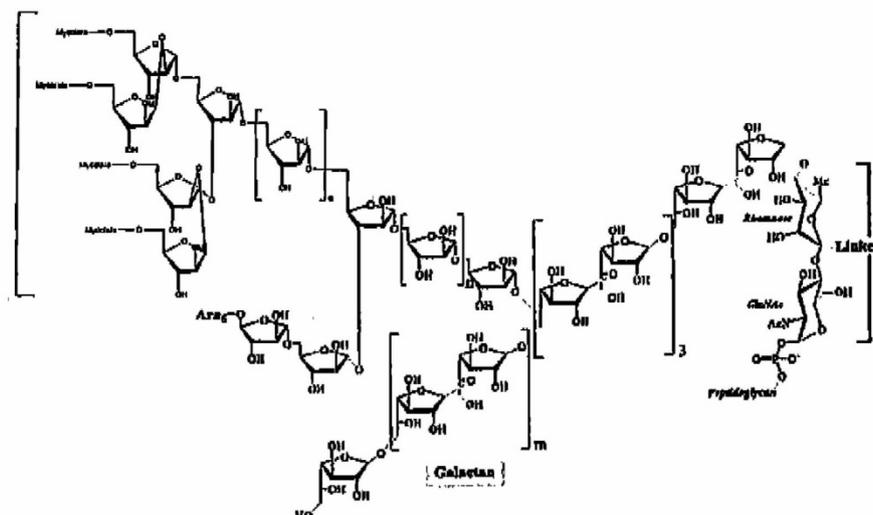
El xilano (número CAS: 9014-63-5) es un ejemplo de polisacáridos altamente complejo que se encuentra en la pared de las células vegetales y en algunas algas. El xilano es un polisacárido formado por unidades de xilosa que es un azúcar pentosa. Los xilanos son casi tan ubicuos como la celulosa en las paredes de las células vegetales y contienen predominantemente unidades de  $\beta$ -D-xilosa unidas como en la celulosa. La fórmula del xilano se puede representar como sigue:



(4)

en la que n es el número de unidades de xilosa.

Otro ejemplo específico de un polisacárido no alimentario es el arabinogalactano. Es un biopolímero que consiste en monosacáridos de arabinosa y galactosa. En la naturaleza se encuentran dos clases de arabinogalactanos: arabinogalactanos de plantas y arabinogalactanos microbianos. En las plantas, es un componente principal en muchas gomas, incluyendo la goma arábiga y la goma ghatti. Tanto la arabinosa como la galactosa existen únicamente en la configuración furanosa. Un ejemplo de la estructura de un arabinogalactano se presenta en la fórmula (5) siguiente:



(5)

Un arabinogalactano de la madera de alerce (*larix laricina*) está compuesto de d-galactosa y l-arabinosa en una relación molar de 6:1 junto con pequeñas cantidades de ácido d-glucurónico. Los arabinogalactanos se encuentran en una gran variedad de plantas pero son más abundantes en el *larix occidentalis* (alerce americano occidental).

5 En un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la preparación de un polisacárido no alimentario modificado. Las propiedades de los polisacáridos no alimentarios pueden ser modificadas por funcionalización o derivatización con diversos compuestos químicos. Las propiedades de los polisacáridos modificados, tales como hidrofobicidad y/o plastificación, pueden ser mejoradas adicionalmente modificándolos con ésteres y/o grupos éter en el esqueleto de hemicelulosa. Dependiendo de la calidad de los sustituyentes, el grado de las sustituciones, el tipo de esqueleto y el peso molecular del esqueleto restante, la solubilidad y las propiedades térmicas pueden ser cambiadas notablemente y las propiedades de dispersión ser mejoradas incluso adicionalmente.

15 El método descrito comprende modificar el polisacárido no alimentario por funcionalización usando un agente de funcionalización que es capaz de cargar el polisacárido no alimentario. Los polisacáridos no alimentarios pueden ser modificados para presentar propiedades catiónicas o aniónicas. Hay varios métodos disponibles para realizar esta carga.

El polisacárido no alimentario de la presente invención se carga para hacerle catiónico con un agente de cationización adecuado. Este método para cargar catiónicamente el polisacárido no alimentario comprende las etapas de:

- 20 i. proporcionar una mezcla de reactivo de carga, agua y una cantidad catalítica de base y agitar dicha mezcla cuidadosamente a una temperatura constante por encima de la temperatura ambiente, y
- ii. añadir el polisacárido no alimentario y una pequeña cantidad de agua a la mezcla obtenida en la etapa i y agitar la mezcla resultante durante varias horas a temperatura constante, y subsiguientemente
- iii. lavar y filtrar el polisacárido no alimentario cargado resultante antes de recuperarlo.

25 En un método de reacción preferido según la presente invención se preparan los polisacáridos no alimentarios cargados haciendo reaccionar el polisacárido no alimentario con un reactivo amino cargado. El reactivo amino cargado, agua y una cantidad catalítica de base se mezclan cuidadosamente y se someten a una temperatura constante que está por encima de la temperatura ambiente. El polisacárido no alimentario y una pequeña cantidad de agua, preferiblemente menos de 10% de la cantidad molar del reactivo amino, se añaden a esta mezcla. La mezcla se agita, preferiblemente durante al menos 12 horas, a la temperatura constante. El producto resultante se lava, preferiblemente con alcohol y agua, y se filtra.

En un modo de realización, el polisacárido no alimentario comprende xilano o arabinogalactano o mezclas de ellos.

35 Preferiblemente, la base es un hidróxido de metal, más preferiblemente NaOH o KOH, lo más preferiblemente NaOH. La cantidad catalítica de la base es preferiblemente de 0,01 a 50%, más preferiblemente de 0,01 a 10%, de la cantidad molar del polisacárido no alimentario. El reactivo amino cargado es preferiblemente un reactivo amino cargado catiónicamente y más preferiblemente elegido entre el grupo de cloruro de 2,3-epoxipropiltrimetilamonio (EPTA), cloruro de 2-hidroxiopropiltrimetilamonio (HPMA), cloruro de glicidiltriethylamonio, bromuro de glicidiltriethylamonio o metilsulfato de glicidiltriethylamonio, cloruro de glicidiltripropilamonio, bromuro de

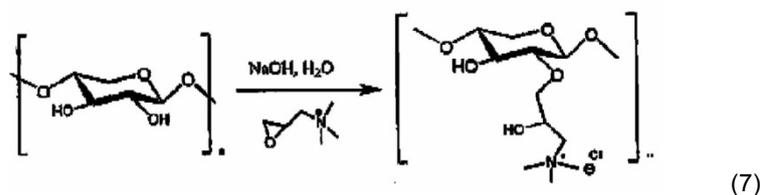
glicidiltripropilamonio, metilsulfato de glicidiltripropilamonio y cloruro de glicidiltrimetilamonio (GTAC). Más preferiblemente, el reactivo amino catiónico es cloruro de glicidiltrimetilamonio (GTAC). Preferiblemente, la temperatura en las etapas i y ii es de 35 a 50°C, más preferiblemente de 40 a 50°C, tal como aproximadamente 45°C.

- 5 En un modo de realización de la presente invención, el derivado de polisacárido no alimentario catiónico resultante contiene preferiblemente grupos amonio cuaternario con un elevado grado de sustitución. Estos derivados de polisacárido no alimentario catiónico se pueden preparar por la reacción del polisacárido, preferiblemente con cloruro de glicidiltrimetilamonio (GTAC) en varios medios de reacción. En disoluciones acuosas de GTAC junto con hidrólisis convencional de los grupos epoxi, también tiene lugar su interacción con los iones cloruro. Esto da lugar a la formación de iones hidroxilo que tanto aceleran la hidrólisis de los grupos epoxi del GTAC como pueden actuar como catalizadores internos de la reacción del GTAC con el polisacárido. De esta forma se pueden obtener polisacáridos catiónicos con un alto grado de sustitución. La reacción autocatalítica del GTAC con el polisacárido no alimentario se produce más rápidamente a elevadas temperaturas, pero con una menor eficiencia de la reacción. Tanto en ausencia del catalizador externo como en el caso en que se use álcali de sodio como catalizador, la reacción del polisacárido con el GTAC se produce solo cuando una cantidad particular de agua libre está presente en el sistema. Cuando se usa una base, preferiblemente NaOH, como catalizador la eficiencia de la reacción es de aproximadamente 90%. El rendimiento de la reacción de cationización del polisacárido no alimentario disminuye cuando la cantidad de agua libre es dos veces o tres veces superior a la que se necesita para que se inicie la modificación del polisacárido no alimentario.
- 10
- 15
- 20 Los polisacáridos no alimentarios preferidos para ser cationizados en la presente invención son el xilano o el arabinogalactano o mezclas de ellos.

Los agentes de carga se pueden elegir entre los reactivos disponibles comercialmente.

- En un modo de realización, el xilano se cationiza usando cloruro de glicidiltrimetilamonio (GTAC) como agente de carga. Se mezclan cuidadosamente el GTAC, agua y una cantidad catalítica de NaOH, y la mezcla se pre-calienta a 45°C. A continuación se añaden a la mezcla xilano y una pequeña cantidad adicional de agua, preferiblemente menos del 10% de la cantidad molar del reactivo amino, y la mezcla se agita cuidadosamente durante aproximadamente 16 horas a la temperatura constante, es decir 45°C. La mezcla se lava subsiguientemente con alcohol, preferiblemente etanol, agua y se filtra.
- 25

El mecanismo de reacción es el siguiente:



El grado de sustitución (GS) de las muestras cationizadas se puede medir analizando la cantidad de nitrógeno por el método de Kjeldahl bien conocido y calculando la cantidad total de nitrógeno en las muestras usando la siguiente fórmula:

$$GS = \frac{132 \times N}{1.400 - (151,5 \times N)} \quad (8)$$

- 35 donde N es la cantidad de nitrógeno estimada por el método Kjeldahl (%), 132 es el peso molecular de la unidad de repetición y 151,5 es el peso molecular del GTAC.

El grado de sustitución (GS) depende de los reactivos, las relaciones entre los reactivos y las condiciones de reacción. La tabla 1 siguiente muestra la influencia de estos parámetros sobre el GS en algunas de las muestras de xilano catiónico analizadas que se elaboran a 45°C y para las que el tiempo de reacción ha sido de 16 horas.

40 Tabla 1

GS	GTAC (mol)	H <sub>2</sub> O (mol)	NaOH (mol)
0,03	0,5	5,0	0,076
0,15	1,0	5,0	0,076
0,25	0,5	2,5	0,038
0,98	3,0	15,0	0,300

5 En otro modo de realización, el arabinogalactano se cationiza usando cloruro de glicidiltrimetilamonio (GTAC) como agente de carga catiónico. Se mezclan cuidadosamente el GTAC, agua y una cantidad catalítica de NaOH para la cantidad de GTAC usada, y la mezcla se pre-calienta a 45°C. A continuación se añaden a la mezcla arabinogalactano y una pequeña cantidad adicional de agua, preferiblemente menos del 20% molar, más preferiblemente menos de 10% molar, y la mezcla se agita cuidadosamente durante aproximadamente 16 horas a la temperatura constante, es decir 45°C. La mezcla se lava subsiguientemente con alcohol, preferiblemente etanol, agua y se filtra.

10 La siguiente tabla 2 muestra la influencia de los reactivos y las relaciones entre los reactivos sobre el GS en algunas de las muestras de arabinogalactano catiónico analizadas.

Tabla 2

GS	GTAC (mol)	H <sub>2</sub> O (mol)	NaOH (mol)
0,1	1,0	0,1	0,076
0,25	0,5	5,0	0,076
0,34	0,75	5,0	0,076
0,5	1,25	5,0	0,076
0,75	1,0	5,0	0,076
0,94	2,0	10,0	0,150

La pequeña cantidad de agua adicional es preferiblemente menos de 20%, preferiblemente de 5 a 20%, más preferiblemente de 6 a 15% o incluso de 6 a 10%.

15 El grado de sustitución del polisacárido no alimentario modificado es preferiblemente de 0,03 a 1,5. El grado de sustitución del xilano cargado por el GTAC es preferiblemente de 0,1 a 1,5, más preferiblemente de 0,1 a 1,1, mientras que para el arabinogalactano cargado por el GTAC es preferiblemente de 0,75 a 1,5, más preferiblemente de 0,8 a 1,2.

20 En otro aspecto de la presente invención, se proporciona una formulación de apresto estabilizada que comprende un agente de apresto y un polisacárido no alimentario cargado catiónicamente.

El agente de apresto de la formulación es preferiblemente un dímero de alquilceteno (AKD), anhídrido alquenilsuccínico (ASA) o mezclas de ellos. La cantidad de ASA en la formulación es de 1 a 3% en peso, preferiblemente de 1 a 2% en peso, lo más preferiblemente de 1,2 a 1,3% en peso, tal como de 1,24 a 1,26% en peso de la formulación.

25 En un modo de realización, la formulación de apresto estabilizada comprende ASA o AKD y un xilano cationizado. El polisacárido es cationizado lo más ventajosamente usando GTAC y preferiblemente el grado de sustitución es menor de 1,1, más preferiblemente de 0,03 a 0,98.

30 En otro modo de realización preferido, la formulación de apresto estabilizada comprende ASA o AKD y un arabinogalactano cationizado. El polisacárido es cationizado lo más ventajosamente usando GTAC y preferiblemente el grado de sustitución es de 0,75 a 1,1, más preferiblemente de 0,9 a 1,0.

35 La cantidad de polisacárido no alimentario funcionalizado cargado con respecto al agente de apresto en la formulación de apresto estabilizada es de 0,05:1 a 1:1, preferiblemente de 0,07:1 a 0,5:1, más preferiblemente de 0,09:1 a 0,11:1. Estas cantidades son considerablemente menores que las cantidades correspondientes de almidón necesarias y ensayadas como referencia. La cantidad de almidón necesario para proporcionar el mismo efecto estabilizador es aproximadamente 20 veces más.

La formulación de apresto estabilizada según la presente invención está preferiblemente en forma de una dispersión, más preferiblemente una emulsión.

En un modo de realización, la cantidad de ASA en la formulación de emulsión de apresto es 1,25% en peso y la relación entre la cantidad de xileno modificado catiónicamente con GTAC y el ASA es de aproximadamente 0,1:1.

40 En otro modo de realización, la cantidad de ASA en la formulación de emulsión de apresto es de 1,25% y la relación entre la cantidad de arabinogalactano modificado catiónicamente con GTAC y el ASA es 0,1:1.

La formulación según la presente invención puede contener además emulsionantes, adyuvantes de retención, tal como p. ej. Fennopol K3400, o promotores tales como PAC, usados habitualmente o fácilmente disponibles comercialmente. La carga del polisacárido no alimentario tiene un efecto claramente mejorado sobre la retención.

5 La dosis de la formulación de agente de apresto según la presente invención en la pulpa es preferiblemente de 0,5 a 3 kg/t cuando la formulación comprende el agente estabilizante polisacárido no alimentario cargado. Se encontró que la cantidad necesaria de formulación de apresto con base de arabinogalactano era ligeramente más, preferiblemente aproximadamente 30% más, que cuando se usa la formulación con base de xilano.

10 En un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un método para preparar la formulación de apresto estabilizada. El agente de apresto y el polisacárido no alimentario cargado se ponen en contacto en disolución acuosa con lo que se forma una dispersión.

En un modo de realización el polisacárido no alimentario catiónico se disuelve en primer lugar en agua o un disolvente acuoso en el que se introduce subsiguientemente el agente de apresto. A continuación se homogeniza la mezcla. El agente de apresto se mezcla preferiblemente con una disolución acuosa del polisacárido no alimentario cargado para asegurar una mezcla eficiente.

15 Preferiblemente, la formulación de apresto se forma homogeneizando la mezcla acuosa. La homogeneización puede realizarse a alta presión, preferiblemente a una presión de 140 a 160 bares.

En todavía otro aspecto adicional de la presente invención se proporciona el uso de la formulación de apresto estabilizada como se ha descrito anteriormente para el apresto de papel y productos de papel. Una cantidad de dosificación preferida de la formulación de apresto en la pulpa suministrada es de 0,5 a 3 kg/t.

20 La estabilidad de la formulación de apresto se puede evaluar preparando hojas de ensayo y midiendo el valor Cobb del producto de papel producido por un procedimiento de elaboración usando la formulación de apresto. El valor Cobb60 determina la absorción de agua del papel aprestado según la norma ISO 535:1991 (E).

25 Usando la formulación de apresto estabilizada según la presente invención, se obtienen valores de Cobb60 iguales a los valores obtenidos cuando se usa almidón como estabilizante. En algunas formulaciones, el valor Cobb60 es incluso menor que el medido para una formulación con base de almidón. Por lo tanto, es posible reemplazar las formulaciones de apresto estabilizadas con almidón con formulaciones que comprenden polisacáridos no alimentarios sin sacrificar la capacidad de estabilización o la calidad de producto de papel final.

30 Se señala adicionalmente que la cantidad de polisacárido no alimentario modificado cargado puede ser claramente menor, posiblemente 1/10 o incluso 1/20, que la cantidad de almidón necesario para alcanzar los mismos resultados. La cantidad de agente estabilizante en las emulsiones de formulaciones de apresto podría ser significativamente menor, tal como 1/20 en comparación con el almidón como estabilizante. Esto tiene un efecto particular en la carga química de agua efluyente y en el procesamiento posterior y reciclado del efluyente.

35 También es posible elaborar polisacáridos no alimentarios modificados que tengan ambas funcionalidades, catiónica y aniónica. Los resultados experimentales en términos de valores Cobb60, sin embargo, revelan que las prestaciones de dichas formulaciones son inferiores a las de los polisacáridos no alimentarios modificados solo catiónicamente.

En la parte siguiente de la presente memoria se describe la presente invención con más detalle y específicamente con referencia a los ejemplos que no pretenden limitar la presente invención.

## Ejemplos

### 40 Ejemplo 1

Se preparan cinco muestras con distintos grados de sustitución a partir del polisacárido no alimentario comercialmente disponible, xilano.

45 Se mezclaron cuidadosamente GTAC (Raisacat, Ciba-BASF), H<sub>2</sub>O y una cantidad catalítica de NaOH en un matraz de reacción, y el matraz se añadió instantáneamente a continuación a un baño de agua precalentado a 45°C. A continuación se añaden a la mezcla xilano y una pequeña cantidad adicional de agua y la mezcla se agita cuidadosamente durante 16 horas a temperatura constante. La mezcla se lava a continuación con etanol, agua y se filtra.

Finalmente, la mezcla se ultrafiltra/dializa usando un límite de membrana de 1.000-3.000. Para cantidades específicas de los reactivos véase la tabla 3 para los detalles.

50 La muestra para análisis por RMN se seca a vacío.

Tabla 3

Código de la muestra	GS (Kjehldal)	GTAC (mol)	H <sub>2</sub> O (mol)	NaOH (mol)	Contenido de nitrógeno (mg/kg)	GS (RMN)
1411	0,03	0,5	5,0	0,076	2.700	
1210	0,15	1,0	5,0	0,076	12.000	
1310	0,25	0,5	2,5	0,038	18.000	0,2
1611	0,98	3,0	15,0	0,300	49.000	
1511	2,07	1,5	7,5	0,150	65.000	

Tabla 3 (continuación)

Código de la muestra	Peso de xilano (g)	Rendimiento (g)	Límite de ultrafiltración/diálisis
1411	100	75	3.000
1210	100	55	3.000
1310	60	41	3.000
1611	100	55	3.000
1511	100	72	3.000

## 5 Ejemplo 2

Se preparan siete muestras con distintos grados de sustitución a partir del polisacárido no alimentario comercialmente disponible, arabinogalactano.

10 Se mezclaron cuidadosamente GTAC (Raisacat, Ciba-BASF), H<sub>2</sub>O y una cantidad catalítica de NaOH en un matraz de reacción, y el matraz se añadió instantáneamente a continuación a un baño de agua precalentado a 45°C. A continuación se añaden a la mezcla arabinogalactano y una pequeña cantidad adicional de agua y la mezcla se agita cuidadosamente durante 16 horas a temperatura constante. La mezcla se lava a continuación con etanol, agua y se filtra.

Finalmente, la mezcla se ultrafiltra/dializa usando un límite de membrana de 1.000-3.000. Para cantidades específicas de los reactivos véase la tabla 4 para los detalles.

15 Tabla 4

Código de la muestra	GS	GTAC (mol)	H <sub>2</sub> O (mol)	NaOH (mol)	Contenido de nitrógeno (mg/kg)
210	0,1	1,0	0,1	0,076	7.200
711	0,25	0,5	5,0	0,076	21.000
611	0,34	0,75	5,0	0,076	26.000
511	0,5	1,25	5,0	0,076	34.000
110	0,75	1,0	5,0	0,076	38.000
310	0,94	2,0	10,0	0,150	48.000
411	1,20	2,0	10,0	0,150	50.000

Tabla 4 (continuación)

Código de la muestra	Peso de arabinogalactano (g)	Rendimiento (g)
210	50	39,2
711	50	43,4
611	50	44,5
511	50	57,2
110	50	58,3
310	50	55,3
411	50	53,4

**Ejemplo 3**

5 Se prepararon emulsiones de ASA usando una batidora de cocina con 2 minutos de mezcla después de los cual se pasaron a través de un homogeneizador a 150 bares de presión.

En primer lugar, se preparó la emulsión de apresto a partir de las emulsiones de ASA al 1,25% usando una relación entre el xilano cationizado con GTAC de la tabla 1 y el ASA de 0,1:1 como estabilizante.

En segundo lugar, se preparó la emulsión de apresto a partir de las emulsiones de ASA al 1,25% usando una relación entre el arabinogalactano cationizado con GTAC de la tabla 2 y el ASA de 0,1:1 como estabilizante.

10 Como referencia se preparó también una emulsión de apresto de almidón (Ralsamyl 50021) y emulsión de ASA al 1,25% usando una relación entre el almidón y el ASA de 2:1 como estabilizante. Se prepararon muestras de referencia adicionales a partir de emulsiones de ASA al 1,25% usando xilano y arabinogalactano sin cationización en relaciones de 0,1:1 como estabilizantes.

**Ejemplo 4**

15 Se prepararon hojas de ensayo de laboratorio de 80 g/m<sup>2</sup> introduciendo en el suministro de pulpa Kraft de madera dura/madera blanda 50/50 que tenía un pH de 8,5, las formulaciones de apresto estabilizadas del ejemplo 3. No se usan agentes de relleno en el procesamiento del papel resultante y la cantidad de almidón de la parte húmeda es de 6 kg/t.

20 Las dosis de formulación de apresto estabilizada utilizadas son de 0,5 kg/t, 0,75 kg/t y 1,25 kg/t para los aprestos estabilizados de arabinogalactano y 0,75 kg/t, 1,5 kg/t y 3 kg/t para los aprestos estabilizados de xilano. Como ayudante para la retención se usa K3400R (200 g/t).

Los resultados del ensayo Cobb60 se muestran en la figura 1 para la formulación de agente de apresto estabilizada de xilano, mostrando además los resultados para la muestra de referencia de almidón, y en la figura 2 para la formulación de agente de apresto estabilizada de arabinogalactano.

25 Cuanto menor sea el valor del Cobb60 mejor es el apresto, es decir el producto de papel es más hidrófobo y absorbe menos agua.

La figura 1 muestra que las hojas de papel en las que se usa xilano cationizado son al menos tan hidrófobas como cuando se apresta con un agente de apresto con base de almidón. La hidrofobicidad aumenta ligeramente cuando el grado de sustitución aumenta de 0,03 a 0,98.

30 La figura 2 muestra que las hojas de papel en las que se usa arabinogalactano cationizado son ligeramente menos hidrófobas que cuando se apresta con un agente de apresto con base de almidón. La hidrofobicidad aumenta cuando el grado de sustitución aumenta, la muestra con GS = 0,94 proporciona esencialmente el mismo valor de Cobb60 que la referencia de almidón.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Una formulación de apresto estabilizada que comprende un agente de apresto y un polisacárido no alimentario modificado que comprende xilano o arabinogalactano o mezclas de ellos, y en la que el polisacárido no alimentario modificado se obtiene modificando el polisacárido no alimentario con un reactivo amino cargado catiónicamente y en el que la relación entre el polisacárido no alimentario modificado y el agente de apresto es de 0,05 a 1 y el grado de sustitución del polisacárido no alimentario modificado es de 0,03 a 1,5.
- 2.- La formulación según la reivindicación 1, en la que el agente de apresto es AKD o ASA o una mezcla de ellos.
- 3.- La formulación según la reivindicación 1 ó 2, en la que el polisacárido no alimentario es xilano o arabinogalactano o mezclas de ellos.
- 10 4.- La formulación según la reivindicación 1, en la que el reactivo amino es cloruro de glicidiltrimetilamonio.
- 5.- La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que dicha formulación está en forma de una dispersión, preferiblemente una emulsión.
- 15 6.- Un método para preparar la formulación de apresto estabilizada según la reivindicación 1, caracterizado por que el agente de apresto y el polisacárido no alimentario modificado que comprende xilano o arabinogalactano o mezclas de ellos, y donde el polisacárido no alimentario modificado se obtiene modificando el polisacárido no alimentario con un reactivo amino cargado catiónicamente y el grado de sustitución del polisacárido no alimentario modificado es de 0,03 a 1,5, se ponen en contacto en una disolución acuosa con lo que se forma una dispersión por homogenización a una presión de 140 a 160 bares.
- 20 7.- Uso de la formulación de apresto estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para aprestar papel y productos de papel.
- 8.- Uso según la reivindicación 7, en el que la dosis de formulación de apresto estabilizada en la pulpa es de 0,5 a 3 kg/t.
- 25 9.- Un método para la preparación del polisacárido no alimentario modificado según la reivindicación 1, que comprende funcionalizar un polisacárido mediante una reacción con un reactivo amino cargado catiónicamente, caracterizado por que dicho método comprende las etapas de:
- 30 i. proporcionar una mezcla de agente de carga, agua y una cantidad catalítica de base y agitar dicha mezcla cuidadosamente a una temperatura por encima de la temperatura ambiente, y
- ii. añadir dicho polisacárido no alimentario que comprende xilano o arabinogalactano o mezclas de ellos y una pequeña cantidad de agua a la mezcla de la etapa i y agitar la mezcla resultante durante varias horas a temperatura constante, y subsiguientemente
- iii. lavar y filtrar el polisacárido no alimentario cargado catiónicamente resultante antes de recuperarlo.

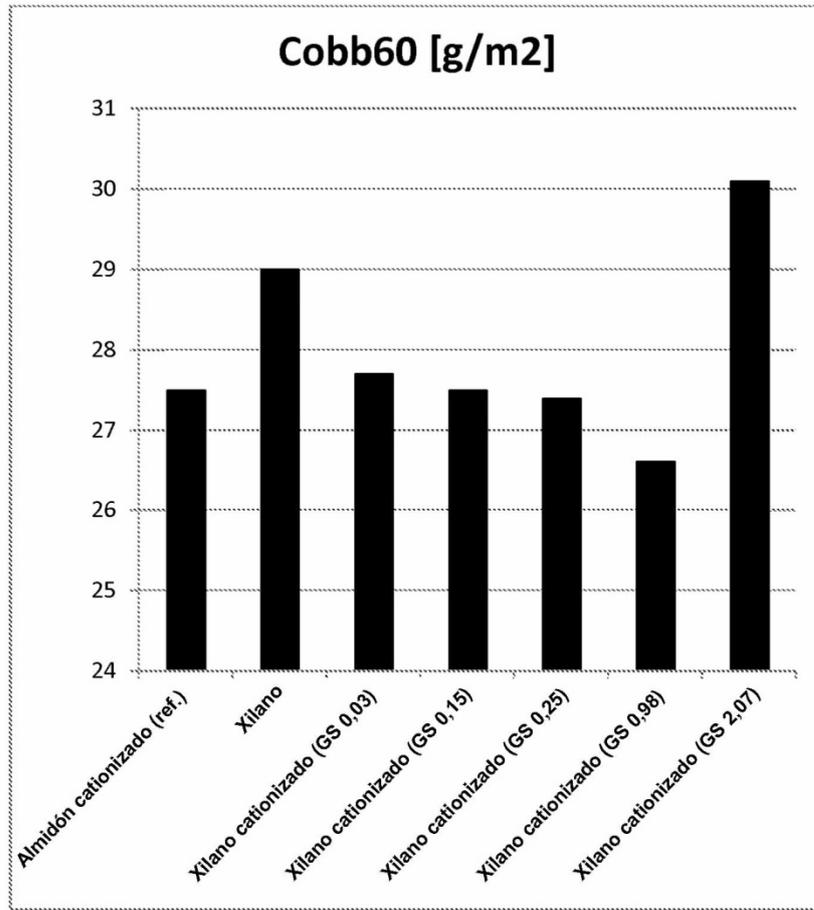


FIGURA 1

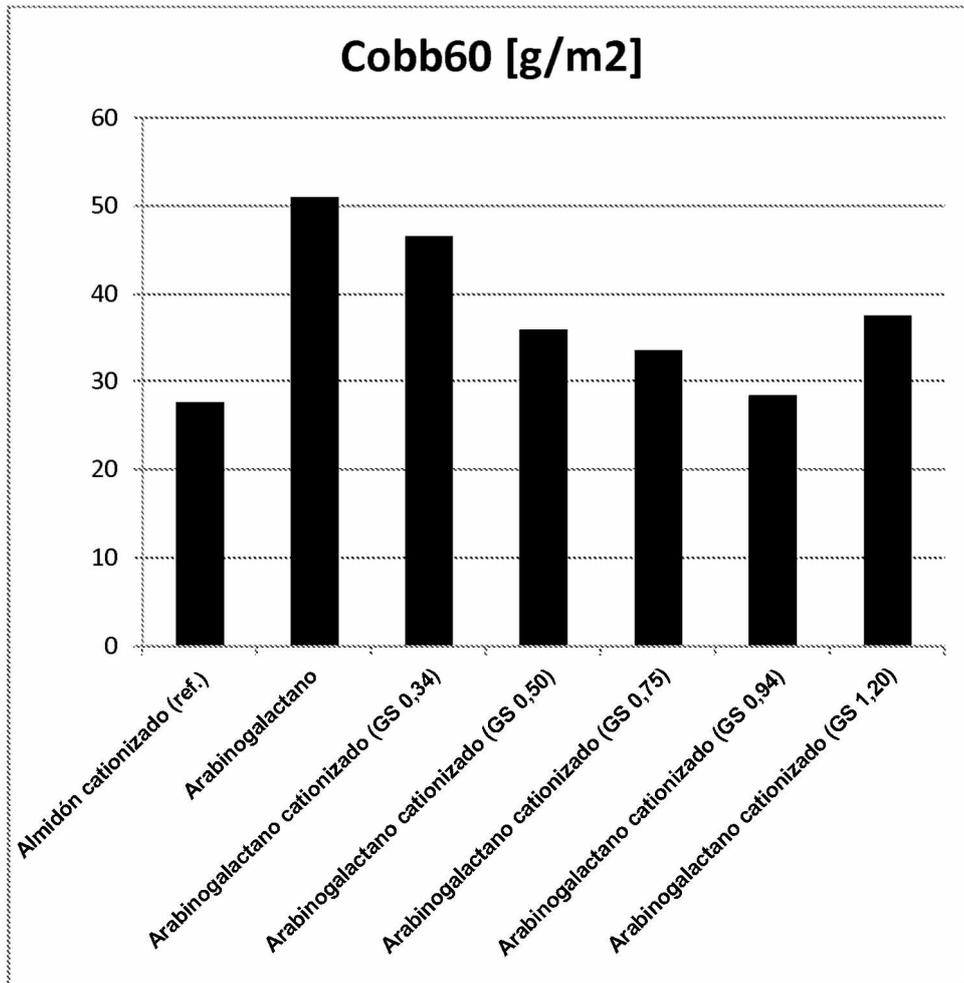


FIGURA 2