(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 661 691**

(51) Int. CI.:

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/FI2015/050075**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **13.08.2015 WO15118227**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2015 E 15706492 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017 EP 3102735**

(54) Título: **Una formulación de encolado estabilizada**

(30) Prioridad:

06.02.2014 FI 20145117

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.04.2018

(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

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 formulación de encolado estabilizada

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la fabricación de papel, y especialmente a una formulación de encolado estabilizada para usarse en la producción de papel y a un método para encolar el papel.

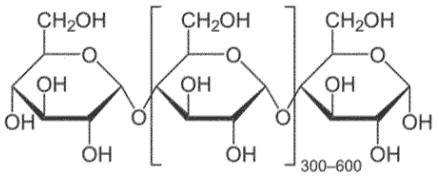
Técnica anterior

El encolado hace al entramado de fibra natural hidrófobo y previene así o reduce la penetración de agua u otros líquidos acuosos en el papel. El encolado previene la propagación y el tachado de la tinta o colores de imprenta. Las fibras de la fabricación de papel tienen una fuerte tendencia a interactuar con el agua. Esta propiedad es importante para el desarrollo de fuertes enlaces de hidrógeno interfibra, especialmente durante el secado, y también es la razón por la que el papel pierde su fuerza cuando se rehumedece. Una alta absorbencia es importante para ciertas clases de papel tales como absorbente y tisú. También el papel medio corrugado debe ser capaz de absorber a un cierto grado para convertirse apropiadamente en el proceso de corrugación. Por otro lado, tales propiedades son desventajosas para muchas clases de papel, por ejemplo, de embalaje de líquidos, capa superior de cartón corrugado, papeles de escritura e impresión, y la mayoría de los papeles especiales. La absorbancia de agua y líquido se puede reducir mediante la adición de agentes de encolado a la pasta de papel y/o mediante su aplicación a la superficie del papel.

Desde la década de 1950 han entrado en el mercado diversas formas de cola de colofonia en la forma de pasta, formulaciones fortalecidas, dispersas, cola de dímero de alquil ceteno (AKD, del inglés “Alkyl Ketene Dimer”), cola de anhídrido alquenil succínico (ASA, del inglés Alkenyl Succinic Anhydride”), y polímeros principalmente basados en acrilato de estireno y maleinato de estireno algunas veces denominados agentes de encolado polimérico (PSA, del inglés “Polimeric Sizing Agents”). Hoy en día, junto con el almidón para el mejoramiento de la resistencia del papel y los aglutinantes de polímero para el revestimiento de papel, los agentes de encolado son los aditivos de mejoramiento de la calidad más importantes en la producción de papel.

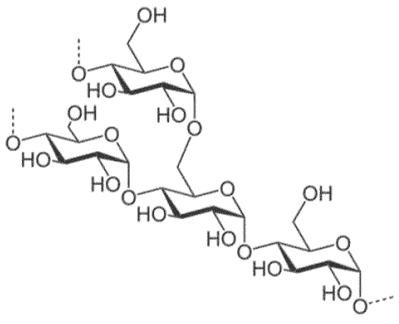
Cuando se aplica en la fabricación de papel se prepara una emulsión o una dispersión del agente de encolado. Entre otros usos en la fabricación de papel, el almidón cationizado se usa frecuentemente también como agente estabilizante de las emulsiones o dispersiones del agente de encolado.

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



(1)

y la amilopectina ramificada:



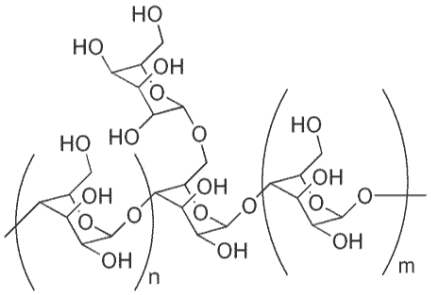
(2)

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

El almidón juega un papel dominante entre los aditivos químicos que se usan para la producción y mejora de papel y cartón. Los derivados de almidón principalmente se usan para mejorar la resistencia en seco del papel y el cartón y como aglutinantes para el revestimiento de pigmento, y también para la adición en el extremo húmedo para el

mejoramiento de la resistencia en seco así como el mejoramiento de la retención del relleno y finos, y la aplicación en el encolado de superficie, revestimiento de pigmento y adhesivos de conversión.

Los galactomananos son polisacáridos que consisten en una cadena principal de manosa con grupos laterales de galactosa. A continuación, se ilustra un segmento de galactomanano que muestra la cadena principal de manosa con una unidad de galactosa de ramificación sobre la parte superior.



(3)

Galactomananos no iónicos tales como la goma guar se han usado en emulsiones de agente de encolado ASA bajo condiciones controladas. Estas emulsiones de goma guar en ASA se sometieron a diversos tratamientos usando un rotor de deposición. Generalmente, cuanta más goma guar se usa en la emulsión, más estable es la emulsión. El uso de un tensioactivo adicional da como resultado incluso menos deposición, y un tamaño de partícula promedio de la emulsión más pequeño.

En el documento US4606773 se prepara una emulsión de tipo de anhídrido alquenil succínico (ASA) de agente de encolado de papel 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 un ayudante de la emulsificación. Un polímero catiónicamente modificado que tiene un peso molecular que oscila entre 20.000 y 750.000 se usa junto con almidón catiónico soluble en agua, en donde la relación de peso de almidón catiónico y polímero está entre 75:25 y 25:75.

El documento US2009/188054 A1 describe polisacárido hinchable en agua en la preparación de dispersiones de polímero que contienen anhídrido alquenilsuccínico, en donde los monómeros hidrófobos se polimerizan mediante un método de polimerización de miniemulsión en presencia de al menos un anhídrido alquenilsuccínico. Según el documento US2009/188054 A1 también es posible aplicar polisacáridos aniónicamente modificados.

El documento WO2008/103123 A2 describe una película polimérica resistente a líquido/humedad o revestimiento para envoltorio que comprende hemicelulosa y al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en plastificantes, celulosa y un oligómero o polímero, dicha película polimérica o revestimiento comprende además al menos un aditivo/reactivo que incrementa la resistencia a líquido/humedad y se mezcla con y/o reacciona con la hemicelulosa y dicho al menos un componente antes o junto con la formación de la película o revestimiento. Preferiblemente se usa xilano y también se puede añadir un agente de encolado a dicha composición formadora de película o revestimiento.

En la aplicación de almidón cationizado para la estabilización de ASA generalmente se usa una relación de 1:1 a 4:1 de almidón y ASA. Además, el almidón usado también es una fuente importante de nutrición. Por lo tanto, para desarrollar soluciones más sostenibles para el futuro sería altamente ventajoso desarrollar y usar agentes de encolado que comprendan compuestos químicos no basados en alimentos como emulsionantes en la fabricación de papel.

Compendio de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar una formulación de agente de encolado estable para su uso en la producción de papel y artículos de papel.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar una formulación de agente de encolado cuyos componentes son de origen no alimentario volviendo así la formulación del agente de encolado más sostenible en su uso.

Además, un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un agente estabilizante más eficaz para su uso en las formulaciones de encolado.

La presente invención proporciona derivados modificados de polisacáridos anti-nutricionales, no alimentarios. Los polisacáridos modificados se usan con éxito como estabilizantes en las formulaciones de encolado, especialmente adecuados para la producción de papel y artículos de papel según la presente invención.

Generalmente se ha usado almidón como estabilizante para los agentes de encolado. La presente invención proporciona una alternativa atractiva más sostenible al almidón cuya alternativa es de origen no alimentario. Con

propósitos técnicos se deberían usar biopolímeros ambientalmente benignos en lugar de almidón nutricionalmente importante.

Una desventaja en la sustitución del almidón con un polisacárido antinutricional no alimentario es que más almidón se vuelve disponible con propósitos nutricionales.

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

Además, otra ventaja al proporcionar la proporción el efecto estabilizante requerido con el uso de menos agente estabilizante es que también se puede disminuir la cantidad de compuestos químicos necesarios en el procesamiento posterior.

Cuando el almidón se usa como estabilizante no se retiene completamente en el papel. El material no retenido se contendrá en los eluyentes del proceso de fabricación de papel. Por lo tanto, el uso de almidón incrementará la carga orgánica de las aguas residuales de un proceso de fabricación de papel. También, cuando se usan polisacáridos no alimentarios modificados, xilano o arabinogalactano, según la presente invención la cantidad de estabilizante necesario es considerablemente inferior reduciendo la carga orgánica en las aguas residuales.

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

La presente invención proporciona además una formulación de encolado estabilizada y un método para su preparación. También se describe el uso de la formulación.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra los resultados de encolado (Cobb60) de las formulaciones de encolado estabilizadas de la presente invención que comprenden un agente de encolado y un derivado aniónico de xilano.

La Figura 2 muestra los resultados de encolado (Cobb60) de formulaciones de encolado estabilizadas de la presente invención que comprenden un agente de encolado y un derivado aniónico de arabinogalactano.

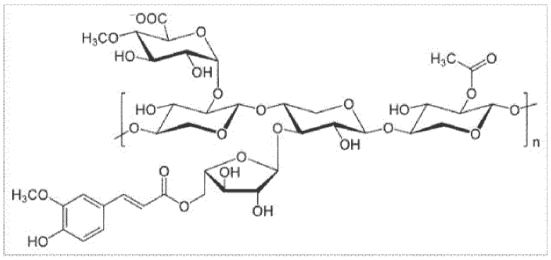
Descripción detallada

Por polisacáridos no alimentarios se quiere decir polisacáridos que fallan en proporcionar una fuente para una dieta nutricional. A diferencia del almidón, los polisacáridos no alimentarios no se pueden usar con propósitos nutricionales.

Los polisacáridos no alimentarios incluyen polisacáridos no almidón (NSP, del inglés “Non-Starch Polysaccharides”) indigeribles que consisten en largas cadenas de unidades de glucosa repetidas. Sin embargo, a diferencia de los almidones, las unidades de glucosa en los polisacáridos no almidón se unen por enlaces de unión beta-acetal. La unión beta-acetal no puede ser rota por las enzimas en el tracto digestivo. Los polisacáridos no almidón incluyen, por ejemplo, celulosas, hemicelulosas, gomas, pectinas, xilanos, mananos, glucanos y mucílagos. NSP normales encontrados en el trigo son los arabinoxilanos y la celulosa. En la presente invención el polisacárido no alimentario comprende xilano o arabinogalactano o una mezcla de los mismos como se define en la reivindicación 1. El polisacárido no alimentario de la presente invención es xilano, arabinogalactano o mezclas de los mismos.

La formulación de encolado estabilizada de la presente invención comprende un agente de encolado y un polisacárido no alimentario modificado que comprende xilano o arabinogalactano o mezclas de los mismos y en donde el derivado aniónicamente cargado del polisacárido no alimentario se obtiene modificando el polisacárido no alimentario con un reactivo de carboximetilo.

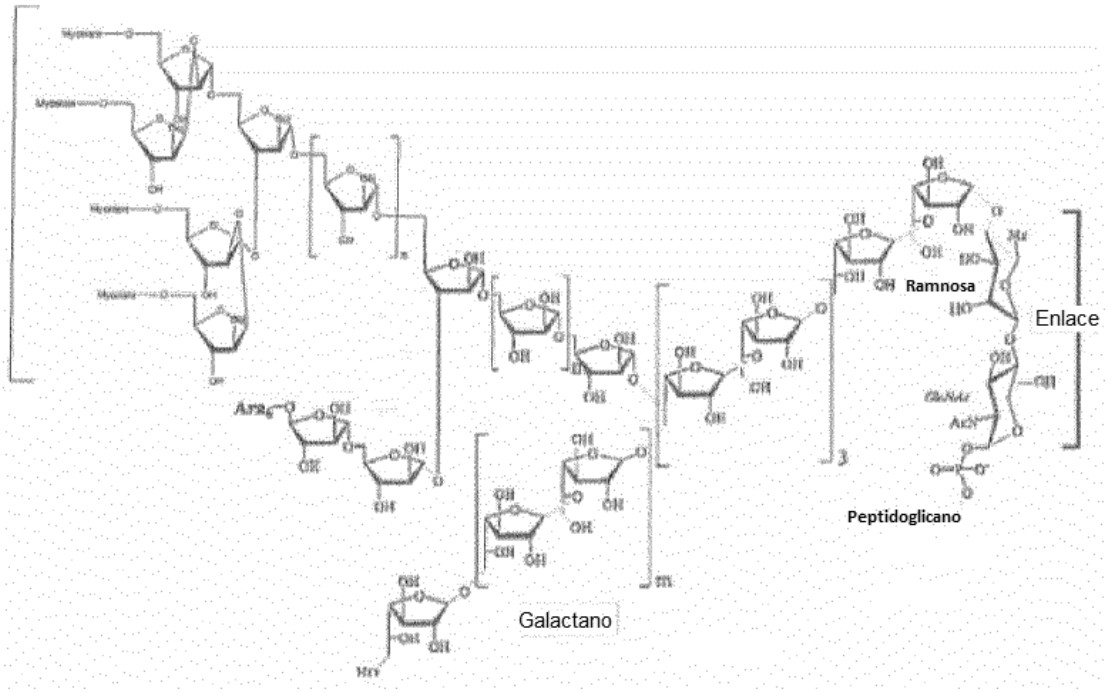
El xilano (número CAS: 9014-63-5) es un ejemplo de polisacáridos altamente complejos que se encuentra en la pared celular vegetal y en ciertas algas. El xilano es un polisacárido hecho de unidades de xilosa que es un azúcar de pentosa. Los xilanos son casi tan ubicuos como la celulosa en las paredes celulares vegetales y contienen predominantemente unidades de β-D-xilosa unidas como en la celulosa. La fórmula de un xilano se puede representar como sigue:



(4)

en donde “n” es el número de unidades de xilosa.

Otro ejemplo específico de un polisacárido no alimentario es arabinogalactano. Es un biopolímero que consiste en monosacáridos de arabinosa y galactosa. Dos clases de arabinogalactanos se encuentran en la naturaleza: arabinogalactano vegetal y arabinogalactano microbiano. En las plantas, es un componente fundamental de muchas gomas, incluyendo la goma arábiga y la goma ghatti. Tanto la arabinosa como la galactosa existen únicamente en la configuración de la furanosa. Un ejemplo de una estructura de un arabinogalactano está representado por la siguiente fórmula:



(5)

Un arabinogalactano de madera del alerce oriental (*Larix laricina*) está compuesto de d-galactosa y l-arabinosa en una relación molar 6:1 acompañadas por pequeñas cantidades de ácido d-glucurónico. Los arabinogalactanos se encuentran en una diversidad de plantas pero son más abundantes en *Larix occidentalis* (alerce americano occidental).

En un aspecto de la presente invención se proporciona un método para la preparación de un polisacárido no alimentario modificado. Las propiedades del polisacárido no alimentario se pueden modificar por funcionalización o derivatización con compuestos químicos variantes. Las propiedades de los polisacáridos modificados, tales como hidrofobicidad y/o plasticización, se pueden aumentar más modificándolos con ésteres y/o grupos éter en la cadena principal de la hemicelulosa. Dependiendo de la calidad de los sustituyentes, el grado de sustituciones, el tipo de cadena principal, el peso molecular de la cadena principal restante, la solubilidad y las propiedades térmicas se pueden cambiar notablemente y las propiedades de dispersión aumentar incluso más.

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 se pueden modificar para presentar propiedades catiónicas o aniónicas. Hay varios métodos disponibles para llevar a cabo esta carga.

El polisacárido no alimentario de la presente invención se carga volviéndolo aniónico con un reactivo de anionización adecuado. Este método para la carga aniónica del polisacárido no alimentario comprende las etapas de

i. proporcionar una suspensión del polisacárido no alimentario y un alcohol;

ii. introducir la solución base acuosa a la mezcla de la etapa i., y agitar la mezcla resultante a temperatura ambiente;

iii. introducir el reactivo de anionización, tal como el reactivo de carboximetilo, a la mezcla de la etapa ii., y agitar la mezcla resultante a temperatura elevada; y

iv. lavar y filtrar el derivado aniónicamente cargado resultante del polisacárido no alimentario antes de la recuperación.

En una realización de la presente invención el derivado de polisacárido no alimentario aniónico preferiblemente contiene grupos carboximetilo con un alto grado de sustitución. Estos derivados aniónicamente cargados de polisacáridos no alimentarios se preparan mediante la reacción del polisacárido no alimentario preferiblemente con ácido acético monocloro en medios de reacción variantes. La reacción del ácido acético monocloro con el polisacárido no alimentario procede más rápidamente a mayores temperaturas que en la temperatura ambiente.

En un método de reacción preferido según la presente invención los derivados aniónicamente cargados de polisacáridos no alimentarios se preparan haciendo reaccionar el polisacárido no alimentario con un reactivo de carboximetilo. El polisacárido no alimentario se suspende en un alcohol, preferiblemente etanol. La solución base acuosa se introduce en la suspensión y la mezcla resultante preferiblemente se agita de manera vigorosa a temperatura ambiente, preferiblemente al menos 1 hora. A esta mezcla se introduce el reactivo de carboximetilo y la mezcla resultante se agita a temperatura elevada, preferiblemente al menos 2 horas. El producto resultante se vierte a cantidad en exceso de agua, se neutraliza y se purifica mediante filtración, preferiblemente ultrafiltración (límite 1.000).

En una realización el polisacárido no alimentario comprende xilano o arabinogalactano o mezclas de los mismos.

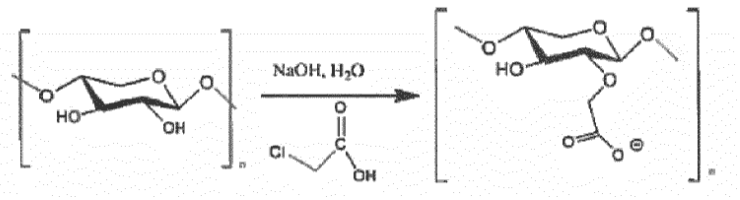
Preferiblemente, la base es hidróxido de metal, más preferiblemente NaOH o KOH, incluso más preferiblemente NaOH, y lo más preferiblemente solución de NaOH acuosa al 50 %. El reactivo de carboximetilo es preferiblemente ácido acético monocloro. Preferiblemente, la temperatura elevada es de 35 a 65 ºC, más preferiblemente de 45 a 55 ºC, tal como aproximadamente 50 ºC.

Los polisacáridos no alimentarios preferidos para ser anionizados en la presente invención son xilano y arabinogalactano o una mezcla de los mismos.

Los reactivos de anionización se pueden seleccionar de reactivos comercialmente disponibles.

En una realización el xilano se somete a anionización usando ácido acético monocloro como reactivo de anionización. El xilano se suspende en etanol. Se añade solución de NaOH acuosa al 50 % a la suspensión y la mezcla resultante se agita de manera vigorosa a temperatura ambiente durante 1 hora. El ácido acético monocloro se añade a la mezcla y se agita a 50 ºC durante dos 2 horas. El producto resultante se vierte a cantidad en exceso de agua, se neutraliza y se purifica por filtración.

El mecanismo de reacción es el siguiente:



En otra realización el arabinogalactano se somete a anionización usando ácido acético monocloro como reactivo de anionización. El arabinogalactano se suspende en etanol. Se añade solución de NaOH acuosa al 50 % a la suspensión y la mezcla resultante se agita de manera vigorosa a temperatura ambiente durante 1 hora. El ácido acético monocloro se añade a la mezcla y se agita a 50 ºC durante dos 2 horas. El producto resultante se vierte a cantidad en exceso de agua, se neutraliza y se purifica por filtración.

El grado de sustitución (DS, del inglés “Degree of Substitution”) de los derivados aniónicamente cargados de los polisacáridos no alimentarios es dependiente de los reactivos, relaciones de reactivos y condiciones de la reacción. El grado de sustitución se puede determinar por titración potentiométrica conocida por el experto en la técnica.

El grado de sustitución de los derivados aniónicamente cargados de polisacáridos no alimentarios es preferiblemente de 0,03 a 1,0. El grado de sustitución en el xilano cargado con ácido acético monocloro es preferiblemente de 0,03 a 0,60, y más preferiblemente de 0,06 a 0,31, mientras que para el arabinogalactano cargado con ácido acético monocloro preferiblemente de 0,03 a 0,60, y lo más preferiblemente de 0,11 a 0,42.

En otro aspecto de la presente invención se proporciona una formulación de encolado estabilizada que comprende un agente de encolado y un polisacárido no alimentario aniónicamente cargado.

El agente de encolado de la formulación es preferiblemente el dímero de alquil ceteno (AKD), anhídrido alquenil succínico (ASA) o mezclas de los mismos. La cantidad de ASA en la formulación es de 0,5 a 5,0 % en peso, preferiblemente de 1,0 a 3,0 % en peso, más preferiblemente de 1,0 a 2,0 % en peso, incluso más preferiblemente de 1,0 a 1,50 % en peso, y lo más preferiblemente de 1,24 a 1,26 % en peso de la formulación.

En una realización la formulación de encolado estabilizada comprende ASA o AKD, y un xilano anionizado. El polisacárido se somete muy ventajosamente a anionización usando reactivo de carboximetilo, tal como ácido acético monocloro, y preferiblemente el grado de sustitución es menos de 1,0, más preferiblemente de 0,03 a 0,60, y lo más preferiblemente de 0,06 a 0,31.

En otra realización preferida la formulación de encolado estabilizada comprende ASA o AKD, y un arabinogalactano anionizado. El polisacárido se somete muy ventajosamente a anionización usando reactivo de carboximetilo, tal como ácido acético monocloro, y preferiblemente el grado de sustitución es menos de 1,0, más preferiblemente de 0,03 a 0,60, y lo más preferiblemente de 0,11 a 0,42.

La cantidad de polisacárido no alimentario funcionalizado cargado y el agente de encolado en la formulación de encolado estabilizada es de 0,05:1 a 0,15:1, preferiblemente de 0,07:1 a 0,13:1, más preferiblemente de 0,09:1 a 0,11:1. Estas cantidades son considerablemente menores que las correspondientes cantidades del almidón requeridas y ensayadas como referencia. La cantidad de almidón requerida para proporcionar el mismo efecto estabilizante era de aproximadamente 20 veces más.

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

En una realización la cantidad de ASA en la formulación de emulsión de encolado es de 1,25 % en peso y la cantidad de xileno aniónicamente modificado con reactivo de carboximetilo, preferiblemente ácido acético monocloro, y ASA es aproximadamente 0,1:1.

En otra realización la cantidad de ASA en la formulación de emulsión de encolado es de 1,25 % y la cantidad de arabinogalactano aniónicamente modificado con reactivo de carboximetilo, preferiblemente ácido acético monocloro, y ASA es 0,1:1.

La formulación según la presente invención puede contener además emulsionantes o ayudantes de la retención normalmente usados, o fácilmente comercialmente disponibles, tales como, por ejemplo, Fennopol K 3400 R.

La dosis de la formulación del agente de encolado según la presente invención a la pulpa es preferiblemente de 0,5 a 3 kg/t cuando la formulación comprende el agente estabilizante de polisacárido no alimentario cargado.

En un aspecto adicional de la presente invención se proporciona un método para preparar la formulación de encolado estabilizada. El agente de encolado y el polisacárido no alimentario cargado se ponen en contacto dentro de una solución acuosa por lo cual se forma una dispersión.

En una realización, primero se disuelve el polisacárido no alimentario catiónico en agua o en un disolvente acuoso adonde posteriormente se introduce el agente de encolado. A continuación, la mezcla se homogeniza. El agente de encolado se mezcla preferiblemente con una solución acuosa del polisacárido no alimentario cargado para asegurar mezclado eficaz.

Preferiblemente, la formulación de encolado se forma por homogeneización de la mezcla acuosa. La homogeneización se lleva a cabo a alta presión, preferiblemente a una presión de $14x10^3$ a $16x10^3$ kPa (140 a 160 bar).

En otro aspecto más de la presente invención el uso de la formulación de encolado estabilizada como se representó anteriormente se proporciona para encolado de papel y artículos de papel. Una cantidad de dosis preferida de la formulación de encolado en la pasta de papel es de 0,5 a 3 kg/t.

La eficacia de encolado de la formulación de encolado se puede evaluar preparando hojas de ensayo a mano (*handsheet*) y midiendo el valor Cobb del artículo de papel resultante de un proceso de producción utilizando la formulación de encolado. El valor Cobb60 determina la capacidad absorbente de agua del papel encolado según la norma ISO 535:1991(E).

Usando la formulación de encolado estabilizada según la presente invención los valores Cobb60 de la presente invención son inferiores a los valores obtenidos cuando se usa almidón como estabilizante. Por tanto, es posible reemplazar las formulaciones de encolado estabilizadas con almidón con formulaciones que comprenden polisacáridos no alimentarios sin sacrificar la capacidad de estabilización o la calidad del artículo de papel final.

Además, se indica que la cantidad de polisacárido no alimentario modificado cargado puede ser claramente menos, posiblemente 1/10 o incluso 1/20, que la cantidad de almidón necesaria, para alcanzar resultados iguales. La cantidad del agente estabilizante en las emulsiones de las formulaciones de encolado podría ser significativamente inferior, tal como 1/20 de la comparada con el almidón como estabilizante. Esto tiene un efecto particular sobre la carga química en agua efluente y al procesamiento posterior y reciclado del efluente.

A continuación, la presente invención se describe a más detalle y específicamente en referencia a los ejemplos, los cuales no tienen la intención de limitar la presente invención.

Ejemplos

Preparación de xilano aniónico por carboximetilación del xilano

Se preparan tres muestras con grado de sustitución variante a partir del polisacárido no alimentario, xilano.

El xilano se suspendió en etanol. Se añadió solución de NaOH acuosa al 50 % a la suspensión y la mezcla de reacción se agitó de manera vigorosa a temperatura ambiente durante 1 hora. Se añadió ácido acético monocloro (MCAOH) al 80 % a la mezcla de reacción, y la temperatura del baño de reacción se subió a 50 ºC. Después de 2 horas el producto resultante se precipitó del agua, se filtró y se lavó con etanol acuoso (70 %) y finalmente se lavó con etanol puro antes del secado.

Para cantidades específicas de los reactivos, véase la Tabla 1 para los detalles. Todos los reactivos están comercialmente disponibles.

Preparación de arabinogalactano aniónico por carboximetilación del arabinogalactano.

Se preparan dos muestras con grado de sustitución variante a partir del polisacárido no alimentario, arabinogalactano.

El arabinogalactano se suspendió en etanol. Se añadió solución de NaOH acuosa al 50 % a la suspensión y la mezcla de reacción se agitó de manera vigorosa a temperatura ambiente durante 1 hora. Se añadió ácido acético monocloro (MCAOH) al 80 % a la mezcla de reacción, y la temperatura del baño de reacción se subió a 50 ºC. Después de 2 horas el producto resultante se vertió a cantidad en exceso de agua, se neutralizó y purificó por ultrafiltración (Límite 1000).

Para cantidades específicas de los reactivos, véase la Tabla 1 para los detalles. Todos los reactivos están comercialmente disponibles.

Análisis de los xilanos aniónicos y arabinogalactanos aniónicos sintetizados

El grado de sustitución (DS) de los xilanos aniónicos sintetizados y arabinogalactanos se midieron por titración potentiométrica. También se midieron las temperaturas de degradación ($T_{10\%}$) de las muestras.

En la tabla 1 se presentan los grados de sustitución y las temperaturas de degradación de los xilanos aniónicos y los arabinogalactanos aniónicos sintetizados.

Tabla 1

Código de muestra	Polisacárido no alimentario (g)	MCAOH (g)	NaOH (g)	Etanol (g)	DS (titración potentiométrica)	Temperatura de degradación (ºC)
CM_X311	Xilano (30 g)	4,5	7	120	0,12	257
CM_X411	Xilano (30 g)	3,0	5	120	0,06	255
CM_X711	Xilano (30 g)	7,5	10	120	0,31	259
CM_Ag111	Arabinogalactano (30 g)	7,5	10	120	0,42	228
CM_Ag211	Arabinogalactano (30 g)	2,0	3	120	0,11	213

Preparación de las formulaciones de encolado estabilizadas

Se preparan emulsiones de ASA usando una batidora de cocina con 2 min de mezclado, después de lo cual se pasan a través de un homogeneizador a $15x10^3$ KPa (150 bar) de presión.

En primer lugar, la emulsión de encolado se prepara a partir de emulsiones de ASA al 1,25 % usando la relación de xilano anionizado de la tabla 1 y ASA de 0,1:1 como estabilizante.

En segundo lugar, la emulsión de encolado se prepara a partir de emulsiones de ASA al 1,25 % usando la relación de arabinogalactano anionizado de la tabla 1 y ASA de 0,1:1 como estabilizante.

Como emulsión de encolado de referencia se prepara también a partir de almidón (Raisamyl 50021) y emulsión de ASA al 1,25 % usando la relación de almidón y ASA de 2:1 como estabilizante. Muestras de referencia adicionales se preparan a partir de emulsiones de ASA al 1,25 % usando xilano y arabinogalactano sin anionización en relaciones de 0,1:1 como estabilizantes.

Preparación de hojas de ensayo a mano de laboratorio, y resultados del encolado

Las hojas de ensayo a mano de laboratorio, 80 g/m^2, se preparan introduciendo dentro de la pasta de papel de Kraft de madera dura/madera suave 50/50 que tiene un pH 8,5 las formulaciones de encolado estabilizadas preparadas en el ejemplo anterior. No se usan rellenos en el procesamiento de papel resultante y la cantidad de almidón del extremo húmedo es de 5 kg/t. La dosis de formulación de cola estabilizada es de 0,75 kg/t. K 3400R (200 g/t) se usa como ayudante de retención.

Los resultados del ensayo Cobb60 están representados en la figura 1 para la formulación de agente de encolado estabilizada con xilano aniónico, y representando además los resultados de la muestra de referencia para el almidón catiónico y el xilano.

Los resultados del ensayo Cobb60 están representados en la figura 2 para la formulación de agente de encolado estabilizado con arabinogalactano aniónico representando además los resultados de la muestra de referencia para el almidón catiónico y el arabinogalactano.

A menor número de Cobb60 mejor el encolado, es decir, el artículo de papel es más hidrófobo y absorbe menos agua.

La Figura 1 muestra que las hojas de papel en las que se usa xilano anionizado son más hidrófobas que el agente de encolado basado en almidón catiónico.

La Figura 2 muestra que las hojas de papel en las que se usa arabinogalactano anionizado son más hidrófobas que el agente de encolado basado en almidón catiónico.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de encolado estabilizada, que comprende un agente de encolado y un derivado aniónicamente cargado de un polisacárido no alimentario, en donde el polisacárido no alimentario comprende xilano o arabinogalactano o una mezcla de los mismos y en donde el derivado aniónicamente cargado del polisacárido no alimentario se obtiene modificando el polisacárido no alimentario con un reactivo de carboximetilo.

2. La formulación según la reivindicación 1, en donde el agente de encolado es AKD o ASA o una mezcla de los mismos.

3. La formulación según la reivindicación 1, en donde el reactivo de carboximetilo es ácido monocloroacético.

4. La formulación según la reivindicación 3, en donde el grado de sustitución del derivado aniónicamente cargado del polisacárido no alimentario es de 0,03 a 1,0.

5. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el polisacárido no alimentario es xilano o arabinogalactano o mezclas de los mismos.

6. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde dicha formulación está en forma de una dispersión, preferiblemente una emulsión.

7. La formulación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la relación del derivado aniónicamente cargado del polisacárido no alimentario y el agente de encolado es de 0,05:1 a 0,15:1.

8. Un método para preparar la formulación de encolado estabilizada de la reivindicación 1, caracterizada por que el agente de encolado y el derivado aniónicamente cargado del polisacárido no alimentario que comprende xilano o arabinogalactano o una mezcla de los mismos se ponen en contacto dentro de una solución por lo cual se forma una dispersión mediante homogeneización a una presión de $14x10^3$ a $16x10^3$ kPa (140 a 160 bar), en donde el derivado aniónicamente cargado del polisacárido no alimentario se obtiene modificando el polisacárido no alimentario con un reactivo de carboximetilo.

9. El uso de la formulación de encolado estabilizada según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para encolar papel y artículos de papel.

10. El uso según la reivindicación 9, en donde la dosificación de la formulación de encolado estabilizada en la pulpa es de 0,5 a 3 kg/t.

11. Un método para la preparación del derivado aniónicamente cargado del polisacárido no alimentario de la reivindicación 1 que comprende la funcionalización del polisacárido no alimentario mediante una reacción con un reactivo de carboximetilo, caracterizado por que dicho método comprende las etapas de

i. proporcionar una suspensión del polisacárido no alimentario que comprende xilano o arabinogalactano o una mezcla de los mismos y un alcohol;

ii. introducir la solución base acuosa a la mezcla de la etapa i., y agitar la mezcla resultante;

iii. introducir el reactivo de carboximetilo, a la mezcla de la etapa ii., y agitar la mezcla resultante a temperatura elevada; y

iv. lavar y filtrar el derivado aniónicamente cargado resultante del polisacárido no alimentario antes de la recuperación.

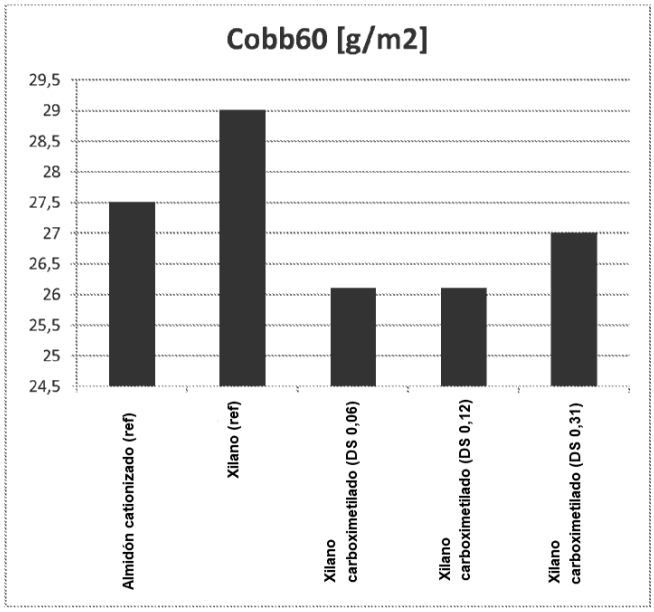

Cobb60 [g/m2]
29,5
29
28,5
28
27,5
27
26,5
26
25,5
25
24,5
Almidón cationizado (ref)
Xilano (ref)
Xilano carboximetilado (DS 0,06)
Xilano carboximetilado (DS 0,12)
Xilano carboximetilado (DS 0,31)

FIG. 1

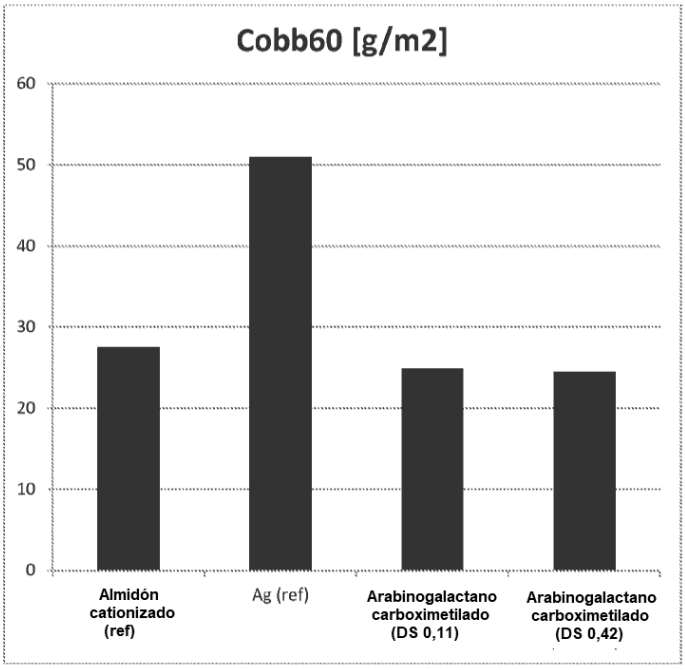

Cobb60 [g/m2]
60
50
40
30
20
10
0
Almidón cationizado (ref)
Ag (ref)
Arabinogalactano carboximetilado (DS 0,11)
Arabinogalactano carboximetilado (DS 0,42)

FIG. 2