

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 500**

51 Int. Cl.:

C08F 251/00 (2006.01)

D21H 19/54 (2006.01)

D21H 21/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2015 PCT/FR2015/052206**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16024070**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2015 E 15759901 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3180372**

54 Título: **Copolímero de dextrina con estireno y un éster acrílico, su procedimiento de fabricación y su utilización para el estucado de papel**

30 Prioridad:

14.08.2014 FR 1457813

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

21.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PARCQ, JULIEN y
WIATZ, VINCENT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 717 500 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

Copolímero de dextrina con estireno y un éster acrílico, su procedimiento de fabricación y su utilización para el estucado de papel

5 Una hoja de papel o de cartón es un soporte fabricado a partir de fibras de celulosa. Estas fibras se extraen principalmente de la madera o de papeles y cartones recuperados y destinados a reciclarse. La fabricación de tal hoja pasa por varias etapas. En primer lugar, se fabrica la pasta de papel por separación de las fibras de celulosa. En segundo lugar, la pasta se diluye en agua antes de llegar a la caja de entrada de la máquina de papel, que reparte regularmente las fibras y da su geometría al flujo de la pasta en suspensión. Después, se necesita eliminar el agua con el fin de estructurar la hoja de papel. Para hacer esto, esta última sufre operaciones sucesivas de escurrido, de prensado, paso entre rodillos, y finalmente de secado.

15 En la industria del papel y del cartón, existen numerosas calidades de productos. Los papeles y cartones de alta calidad, por ejemplo los utilizados para las revistas o folletos informativos, son unos productos agrupados bajo el término de "papel estucado". El "estucado" corresponde a una operación posterior en la que la superficie del papel escurrido y secado se recubre de una o varias "capas", generalmente a base de pigmentos mezclados con unos aglutinantes y productos de adición diversos.

20 Estas capas se aplican mediante un procedimiento realizado con la ayuda de composiciones acuosas denominadas "salsas de estuco". El objetivo de esta operación es hacer la superficie del papel, que es rugosa y macroporosa en ausencia de tratamiento, uniforme y microporosa, esto con el fin de permitir una mejor reproducción de las impresiones. Además, se puede realizar, mediante esta operación, una mejora de la blancura, del brillo o también del tacto del papel impreso.

25 Como su nombre indica, el aglutinante de la salsa de estuco tiene como primera función asegurar la cohesión de los diferentes ingredientes dentro de la salsa. Históricamente, se han realizado unos productos de origen sintético, como unos látex acrílicos o de tipo estireno-butadieno. Más recientemente, se ha buscado sustituir estos productos procedentes de la petroquímica por unas soluciones de origen vegetal, menos costosas y más respetuosas con el medioambiente y con nuestros recursos naturales. A la luz de los porcentajes de aglutinante utilizado en las salsas de estuco (que pueden alcanzar el 25% del peso total de la materia seca), se entiende que esta problemática de sustitución de los látex sintéticos se haya vuelto un objetivo principal para la industria del papel.

35 Las dextrinas constituyen una de estas soluciones procedentes de la química del vegetal. Se designa comúnmente bajo este término un almidón modificado en fase seca, por acción del calor, uso de un reactivo químico, por acción de radiaciones ionizantes, o las combinaciones de estos diferentes medios. Estos productos son bien conocidos y ampliamente descritos en la bibliografía. La gama STABILYS® comercializada por la solicitante es un ejemplo de tales productos comerciales. Estas dextrinas presentan típicamente una masa molecular media comprendida entre 60000 y 2500000 Daltons (Da).

40 La utilización de dextrinas en salsas de estuco está ya bien documentada en el estado de la técnica. La solicitud de patente EP 1 281 721 se refiere a dextrinas procedentes de un tratamiento térmico del almidón, y menciona su utilización en el campo del papel, más particularmente como agente de encolado y de estucado. La solicitud de patente WO 2005/047385 describe unas composiciones a base de dos almidones modificados de manera química, física o enzimática, y su utilización en el estucado del papel. La solicitante ha descrito, ella misma, en la solicitud de patente WO2005/003456, unas composiciones a base de almidón modificado utilizadas para el encolado y el estucado del papel y del cartón. La reología de las salsas y la retención de agua se mejoran mediante la utilización de tales composiciones.

50 Sin embargo, las dextrinas presentan un carácter de solubilidad total o como mínimo parcial en agua, lo que puede presentar unos inconvenientes frente a su utilización en salsas de estuco. En efecto, después de la aplicación y del secado de dicha salsa sobre el papel o el cartón, es importante disponer de una superficie que resiste a la penetración de las especies hidrófilas como el agua o las tintas acuosas. Por lo tanto, se buscará aumentar su grado de hidrofobicidad. Ahora bien, las soluciones totalmente naturales a base exclusivamente de almidones modificados no pueden convenir a este respecto: conviene adjuntarles un componente hidrófobo, la mayor parte del tiempo en forma de monómero injertado y de naturaleza no hidrófila.

60 A este respecto, los documentos US 3,061,471 y US 3,061,472 describen un procedimiento de polimerización de éster de ácido acrílico en presencia de almidón o de dextrina, estando la proporción en peso almidón o dextrina: ácido acrílico comprendida entre 6:4 o 7:3 y 1:19. El producto resultante se utiliza para el encolado de fibras hidrófobas, la cantidad de almidón o de dextrina utilizada permite mantener la viscosidad del producto en un intervalo aceptable.

65 El documento US 5,004,767 describe un procedimiento de polimerización de monómeros acrílicos, en el que una dextrina se utiliza como coloide protector para evitar la coagulación o la precipitación de las partículas de polímero formadas. Esta dextrina presenta muy pocas altas masas moleculares (presentando menos del 6% en peso una masa molecular en peso superior a 25 000 Da), y se utiliza a la altura del 60% en peso como máximo con respecto al peso

seco total de dextrina y de monómeros acrílicos. El producto final puede utilizarse como adhesivo en la industria papelera.

5 El documento US 5,147,907 describe un procedimiento de polimerización de monómeros etilénicos insaturados, en presencia de una dextrina que permite estabilizar la dispersión obtenida. Esta dextrina se utiliza hasta el límite de 200 partes en peso para 100 partes de monómeros iniciales, y presenta como máximo el 5% en peso de una fracción que tiene una masa molecular en peso superior a 60 000 Da. El polímero resultante se puede utilizar como agente de encolado en la fabricación del papel.

10 El documento US 5,578,678 describe unos polímeros injertados, por reacción entre un monómero que contiene unas unidades mono-, oligo o polisacáridos, con un monómero monoetilénico insaturado, yendo la mezcla teórica en peso entre estos dos constituyentes de 80:20 a 5:95. El documento US 5,227,446 describe de manera similar unos polímeros injertados, por reacción entre un monómero que contiene unas unidades mono, oligo o polisacáridos que han sufrido una modificación química, con un monómero monoetilénico insaturado, yendo la mezcla teórica en peso entre estos dos constituyentes de 80:5 a 20:95. Cabe señalar que estos 2 documentos no ejemplifican unos % en peso de dextrina superiores al 60%, con respecto al peso total de dextrina y de monómeros hidrófobos.

15 A continuación de lo cual, no existe en la actualidad una solución técnica basada en unas dextrinas polimerizadas con unos monómeros hidrófobos, susceptibles de presentar las ventajas siguientes, a saber un compromiso muy bueno entre:

- 20 - un contenido elevado en dextrina (> 60% en peso con respecto al peso de dextrina y de monómeros hidrófobos) a fin de privilegiar el aspecto de recursos biológicos del producto;
- 25 - un muy buen poder hidrófobo frente a la hoja de papel.

30 Prosiguiendo sus investigaciones en este sentido, la solicitante ha conseguido desarrollar tal producto. Éste se basa especialmente en la elección juiciosa de 2 monómeros hidrófobos, y en un ajuste preciso de sus proporciones relativas que conducen a efectos de sinergia inesperados en la hidrofobización del papel estucado.

En este caso, esta solución se basa precisamente en un copolímero de una dextrina y en al menos dos monómeros hidrófobos:

- 35 - representando dicha dextrina al menos el 60% en peso del peso total de dextrina y de monómeros hidrófobos y teniendo una masa molecular media en peso que va de 60 000 Da a 2 000 000 Da,
- constituyéndose los monómeros hidrófobos por el estireno y por al menos un éster acrílico lineal o ramificado de C1 a C4, estando la proporción en peso estireno:éster comprendida entre 10:90 y 90:10.

40 Por otro lado, la solicitante ha desarrollado también un procedimiento de fabricación de tal copolímero, mostrando al mismo tiempo que era la optimización de la naturaleza y de la cantidad del sistema iniciador de polimerización lo que permitía obtener al mismo tiempo un porcentaje de conversión elevado en monómeros hidrófobos así como un poder hidrófobo muy bueno frente a la hoja de papel.

45 Asimismo, un primer objeto de la presente invención consiste en un procedimiento de polimerización radicalaria entre una dextrina y al menos dos monómeros hidrófobos,

- 50 - representando dicha dextrina al menos el 60% en peso del peso total de dextrina y de monómeros hidrófobos y teniendo una masa molecular media en peso que va de 60 000 Da a 2 000 000 Da,
- constituyéndose los monómeros hidrófobos por el estireno y por al menos un éster acrílico lineal o ramificado de C1 a C4, estando la proporción en peso estireno:éster comprendida entre 10:90 y 90:10.

55 caracterizándose este procedimiento por que la polimerización tiene lugar en presencia de un iniciador de radicales libres que es un persulfato, en una dosificación comprendida entre el 0,5% y el 2,5% en peso seco con respecto al peso seco de dextrina.

60 Uno de los intereses de la presente invención se basa en la elección de las condiciones experimentales y especialmente en la selección de la naturaleza del iniciador y de la dosis utilizada para obtener el efecto deseado. La elección del iniciador y la dosis introducida durante la reacción impactarán potencialmente en la distribución de la masa molecular y de la viscosidad del medio, a través de fenómenos de escisión de enlaces glicosídicos sometidos a la influencia de la temperatura y de los radicales generados en el medio. Se ha observado, especialmente, por la solicitante que la selección del iniciador de la reacción de polimerización radicalaria y su dosificación eran unos parámetros críticos frente a las propiedades de los productos obtenidos.

65

ES 2 717 500 T3

En el presente caso, es indispensable utilizar un persulfato, preferiblemente de sodio o de potasio, en una dosificación comprendida entre el 0,5% y el 2,5% en peso seco con respecto al peso seco de dextrina.

5 El procedimiento según la presente invención se caracteriza también por que la dextrina representa al menos un 60%, preferiblemente al menos un 70%, y de manera aún más preferida al menos un 80% en peso del peso total de dextrina, de estireno y de éster.

10 Según una primera variante, la dextrina presenta una masa molecular media en peso que va de 500 000 Da a 1 500 000 Da, y de manera más preferida, presenta una fracción másica superior al 5% de moléculas de masa molecular media en peso superior a 1 000 000 Da, preferentemente una fracción comprendida entre el 5 y el 25%.

Según una segunda variante, la dextrina presenta una masa molecular media en peso que va de 60 000 Da a 500 000 Da.

15 De manera preferida, la proporción en peso estireno:éster está comprendida entre 10:90 y 90:10, más preferiblemente entre 80:20 y 20:80.

De manera también preferida, el éster es un (met)acrilato de butilo, preferiblemente el acrilato de butilo.

20 Previamente a la reacción de polimerización, conviene proporcionar una dextrina apta para utilizarse durante dicha polimerización. Esto se realiza a partir de un almidón del cual se desestructurarán los gránulos por un aporte de energía térmica, mecánica, química (agente alcalino, oxidante, etc.) o combinando estas energías (aporte de energía química y térmica o de energía mecánica y térmica, etc.), en presencia de agua, de manera que las cadenas de almidón se dispersen completamente en el medio de reacción.

25 Esta etapa se puede realizar según diversos procedimientos bien conocidos por el experto en la materia. Se pueden citar a título de ejemplo, la cocción en reactor cerrado, a presión atmosférica (reactor cerrado clásico) o bajo presión (autoclave), la cocción con la ayuda de un "jet-cooker", la cocción en lotes por adición de vapor, o el uso de una extrusora (aporte de energía mecánica y térmica). En todos los casos, se trata de mantener la leche de derivado amiláceo a una temperatura superior a la temperatura de gelatinización de este último (en general una temperatura superior a 85°C) además de una eventual aportación de energía mecánica o un tratamiento químico. El almidón perderá así su estructura cristalina (el gránulo se desestructurará liberando así contenido) y se dispersará en el medio de la reacción. Esta etapa se acompaña frecuentemente de un aumento de viscosidad que depende de la naturaleza del derivado amiláceo considerado.

35 Los derivados amiláceos de interés son los almidones nativos o modificados químicamente (almidones estabilizados, reticulados, tratados térmicamente, de tipo dextrina, almidones oxidados, o fluidificados enzimáticamente o por tratamiento ácido, almidones catiónicos o aniónicos). Es también posible realizar una conversión enzimática, un tratamiento oxidante o ácido previamente a la reacción de polimerización radicalaria a fin de ajustar algunos tamaños como la viscosidad del medio.

40 Se obtiene entonces un "adhesivo" constituido de dicha dextrina que ha sufrido los tratamientos antes citados, estando esta dextrina en suspensión en agua, a un extracto seco de por lo menos un 10% en peso y de como máximo un 60% en peso, estando este extracto seco preferiblemente comprendido entre el 15% y el 50% en peso. El "adhesivo" es la suspensión acuosa que contiene dicha dextrina.

45 Se realiza entonces la reacción de polimerización radicalaria propiamente dicha. Esta reacción tiene lugar en el reactor que ha servido para fabricar la suspensión acuosa de dextrina, es decir en un reactor distinto. Se preferirá la primera solución.

50 En los dos casos, la reacción de polimerización tiene lugar por introducción de los monómeros (estireno y éster(es) acrílico(s)) y adición del iniciador de radicales libres.

55 Los reactivos (monómeros, iniciadores) pueden introducirse en forma pura (sólida o líquida), introducirse en forma de soluciones acuosas o de dispersión después de la emulsificación previa. La introducción de estos reactivos en el medio de reacción se puede efectuar en un modo en lotes clásico (introducción de todos los reactivos en el reactor en totalidad o por fracción) o en alimentación continua.

60 Se puede elegir mezclar previamente ciertos aditivos como, por ejemplo, los monómeros hidrófobos.

65 A fin de controlar el crecimiento de las cadenas de polímero en formación para la superficie del almidón, es posible añadir unos agentes de transferencia de cadenas en el medio. Estos reactivos pueden también introducirse en su totalidad o por fracción en el reactor inicialmente o durante la reacción, o añadirse en continuo durante la polimerización radicalaria. Se pueden citar a título de ejemplos, pero no exhaustivo, los tioles (por ejemplo: n-butiltioles, el mercaptoetanol), los halogenuros de metano (por ejemplo: cloroformo), los compuestos que presentan unos puentes disulfuro, o unos compuestos orgánicos como los terpenos (cíclicos o acíclicos).

Es también posible introducir en primer lugar los monómeros hidrófobos en el reactor, después añadir a continuación dextrina y el iniciador de radicales libres.

5 En un modo preferido, el reactor que contiene la dextrina se alimenta en continuo por una solución de iniciador y de monómeros introducidos separadamente pero simultáneamente en continuo durante un tiempo que puede ir de 15 minutos a 10 horas, preferiblemente de 30 minutos a 5 horas.

10 En un modo preferido, la suspensión de dextrina se realiza por mezcla bajo agitación de dicha dextrina en el agua a temperatura ambiente. Esta suspensión se calienta entonces a una temperatura superior a 80°C y preferiblemente a una temperatura de 95°C aproximadamente durante 30 minutos, a fin de desestructurar la base amilácea empleada y hacer accesible un máximo de sus funciones reactivas.

15 La suspensión bajo agitación se coloca entonces a la temperatura de la reacción que es aquí de 85°C. La solución acuosa de iniciador y la mezcla de monómeros se introducen durante 1 hora en continuo, separadamente, pero simultáneamente. El medio de reacción se mantiene bajo agitación a la temperatura de la reacción, es decir 85°C, durante 30 minutos suplementarios.

20 El producto obtenido podrá presentarse en forma de gel o de una pasta viscosa o fluida, de textura corta o más larga. El color del producto así obtenido variará del blanco al marrón, en función de la cantidad y de la naturaleza de los reactivos utilizados para la polimerización.

25 El producto obtenido podrá también ver su pH ajustado por adición de agente alcalino o ácido al final de la reacción a fin de alcanzar unos valores compatibles con su uso en las aplicaciones consideradas. La regulación del pH podrá no obstante realizarse durante la reacción por adición de las cantidades suficientes de un agente alcalino tal como sosa o de un ácido.

30 Un segundo objeto de la presente invención consiste en un copolímero de una dextrina y de al menos dos monómeros hidrófobos:

- representando dicha dextrina al menos un 60% en peso del peso total de dextrina y de monómeros hidrófobos y teniendo una masa molecular media en peso que va de 60 000 Da a 2 000 000 Da,

35 - constituyéndose los monómeros hidrófobos por el estireno y al menos un éster acrílico lineal o ramificado de C1 a C4, estando la proporción en peso estireno:éster comprendida entre 10:90 y 90:10.

Este polímero se caracteriza también por que la dextrina representa al menos un 60%, más preferiblemente al menos un 70%, y de manera más preferida al menos un 80% en peso del peso total de dextrina, de estireno y de éster.

40 Según una primera variante, la dextrina presenta una masa molecular media en peso que va de 500 000 Da a 1 500 000 Da, y de manera preferida presenta una fracción másica superior al 5% de moléculas de masa molecular superior a 1 000 000 Da, preferentemente una fracción másica comprendida entre el 5 y el 25%.

45 Según una segunda variante, la dextrina presenta una masa molecular media en peso que va de 60 000 Da a 500 000 Da.

De manera preferida, la proporción en peso estireno:éster está comprendida entre 10:90 y 90:10, preferiblemente entre 80:20 y 20:80.

50 De manera también preferida, el éster es un (met)acrilato de butilo, preferiblemente el acrilato de butilo.

55 Otro objeto de la presente invención consiste en una suspensión acuosa que contiene el copolímero antes citado. Esta suspensión se caracteriza en particular por que presenta un contenido en materia seca, o contenido en peso seco de dicho copolímero, superior al 10% de su peso total, y especialmente comprendido entre el 10% y el 50% de su peso total.

Otro objeto de la presente invención consiste en una salsa de estuco que contiene la suspensión o el copolímero antes citado.

60 Un último objeto de la presente invención consiste en un papel estucado sobre al menos una de sus caras con la salsa de estuco antes citada.

65

Ejemplos

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la influencia de la naturaleza del sistema iniciador utilizado durante la reacción de polimerización sobre el porcentaje de conversión en monómeros hidrófobos introducidos.

5 Se define el porcentaje de conversión de los monómeros introducidos en la reacción de polimerización, como siendo igual al porcentaje en peso de monómeros efectivamente injertados sobre la dextrina con respecto al peso total de monómeros introducidos. Este porcentaje se capta de manera indirecta, determinando para el producto resultante de la reacción de polimerización el porcentaje de ganancia de peso después de la precipitación en un disolvente.

10 Se empieza por realizar una suspensión de dextrina dispersando, en agua y bajo agitación suficiente para permitir el mantenimiento en suspensión de dicha dextrina en el medio, 362 g en forma de derivado amiláceo (es decir 323 g secos) que es el STABILYS® A025 comercializado por la compañía solicitante. La suspensión se realiza para obtener un extracto seco igual al 20% de su peso total.

15 Esta suspensión se introduce en un reactor de doble capa de vidrio de 2 litros, equipado de una válvula de fondo no termostatizada que permite la extracción del producto al final de la reacción y de una tapa provista de varios orificios de entrada que hacen posible una introducción separada de reactivos en el medio por medio de unas bombas. El reactor está también equipado de perforaciones que permiten la introducción de sondas (pH, temperatura, etc.) para el seguimiento de algunos parámetros de reacción. El móvil de agitación (recubierto de teflón) se selecciona a fin de asegurar una homogeneización suficiente (presencia de un vórtice) en caso de subida en viscosidad.

20 Se aumenta después la temperatura en el reactor a 95°C y se mantiene esta temperatura durante 30 minutos. El medio de reacción se lleva después a 85°C.

25 Se introducen después los monómeros y el iniciador. Se hace variar el sistema iniciador de radicales libres, manteniendo al mismo tiempo constante la proporción molar entre la dextrina y el iniciador.

30 En el caso de la pareja $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$, el hierro se introduce en forma de sulfato de hierro disuelto en agua potable (solución al 1% en masa) previamente a la introducción de los monómeros y de H_2O_2 . En el caso de la pareja $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6/\text{HNO}_3$, el ácido nítrico se introduce en el medio previamente a la introducción de los monómeros y de la solución de amonio cerio nitrato. En el caso del persulfato de sodio, éste se introduce en forma de una solución acuosa al 1,5% en peso.

35 En el caso de las parejas de iniciadores $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ y $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6/\text{HNO}_3$, las especies que generan los radicales libres son el peróxido de hidrógeno y el cerio. Son por lo tanto estos reactivos que se introducen en continuo durante 1 hora mientras que el Fe(II) y el ácido nítrico se introducen inicialmente en el medio a fin de activar la formación de las especies radicalarias.

40 En lo que se refiere a los monómeros, éstos son pesados separadamente, después introducidos en un frasco de vidrio taponado. El frasco se agita entonces manualmente a fin de homogeneizar la mezcla (mezcla de un 75% de estireno y un 25% de acrilato de n-butilo en masa). Los monómeros se introducen entonces de manera continua durante 1h en el medio con la ayuda de una bomba peristáltica. Al mismo tiempo, el iniciador (solución de H_2O_2 al 1% en masa, o solución de amonio cerio nitrato al 7,9% en masa, o solución de persulfato al 4% en masa) se introduce también en continuo y separadamente de los monómeros durante 1h en el medio mediante una bomba peristáltica.

45 Después del final de la introducción de los reactivos, el medio se deja a 85°C durante 30 minutos bajo una agitación suficiente para observar un vórtice que indica una buena homogeneización. El producto obtenido se sustrae del reactor y se coloca en un recipiente cerrado hasta volver a temperatura ambiente.

50 Se extraen después 100 g del producto con la ayuda de una jeringue y se dispersan gota a gota y bajo agitación durante 5 minutos, en 300 ml de acetona comercial de pureza $\geq 99\%$. Se observa la formación de partículas sólidas y blancas. El frasco se tapona y se deja bajo agitación a 25°C durante 16 horas.

55 El medio heterogéneo obtenido, constituido de un sólido blanco y de líquido, se filtra sobre un embudo filtrante de vidrio sinterizado nº 3, cuyos poros están comprendidos entre 16 y 40 μm .

60 El sólido recuperado se transfiere entonces en un cristizador previamente calibrado, y después colocado en estufa a 40°C durante 24 h. A la salida de la estufa, el producto se tritura durante 5 minutos con la ayuda de un triturador de tipo IKA A11. Esta etapa de trituración permite evitar los aglomerados de productos. Obteniendo unas partículas de tamaño fino, la medición de la humedad residual de la muestra será aún más precisa. La humedad residual de la muestra se mide con la ayuda de una termo-balanza de tipo Metler LJ16. Es así posible determinar la masa seca de almidón injertado.

65 Se conoce la masa de almidón seco en la extracción de medio de reacción, por lo tanto es posible, por diferencia, conocer la masa de monómeros injertados sobre el almidón (que corresponde a la toma de masa del almidón extraído). Se expresa el porcentaje de conversión en monómeros como siendo igual al % de incremento de la masa de la muestra, con respecto a la masa de monómeros inicialmente introducida en la reacción.

El conjunto de los datos experimentales, así como los porcentajes de conversión calculados se recogen en la tabla 1. Parece muy claramente que los porcentajes de conversión según la invención (ensayos llevados a cabo con los persulfatos de sodio y de potasio) son mucho más elevados que con los otros 2 iniciadores de radicales libres.

Tabla 1

	Ensayos H ₂ O ₂ /Fe ⁺⁺	Ensayos (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ /HNO ₃	Ensayos (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ /HNO ₃	Persulfato de potasio	Persulfato de sodio
Masa almidón (g seco)	323,7	Almidón en g seco	Almidón en g seco	323,8	Almidón en g seco
Masa agua (g)	1356,4	Agua total en g	Agua total en g	1417,1	Agua total en g
FeSO ₄ ·7H ₂ O en g com	0,016	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ en g seco	K ₂ S ₂ O ₈ en g seco	5	Na ₂ S ₂ O ₈ en g seco
FeSO ₄ en g seco	0,009	HNO ₃ a 65% en g			
H ₂ O ₂ a 30% en g	2,2	HNO ₃ en g seco			
H ₂ O ₂ en g seco	0,66				
iniciador / almidón (% másico)	0,2%	iniciador / almidón (% másico)	iniciador / almidón (% másico)	1,5%	iniciador / almidón (% másico)
Mol de iniciador (mmol)	19,4	Mol de iniciador (mmol)	Mol de iniciador (mmol)	18,5	Mol de iniciador (mmol)
Mol iniciador/ mol AGU	9,7*10 ⁻³	Mol iniciador/ mol AGU	Mol iniciador/ mol AGU	9,2*10 ⁻³	Mol iniciador/ mol AGU
Estireno en g	49	Estireno en g	Estireno en g	48,8	Estireno en g
N-Butilacrilato (g)	16,4	N-Butilacrilato	N-Butilacrilato (g)	16,3	N-Butilacrilato (g)
Masa de estireno en la extracción de muestra (g)	3,19	Masa de estireno en la extracción de muestra (g)	Masa de estireno en la extracción de muestra (g)	3,38	Masa de estireno en la extracción de muestra (g)
Masa de n-acrilato de butilo en la extracción de muestra (g)	1,07	Masa de n-acrilato de butilo en la extracción de muestra (g)	Masa de n-acrilato de butilo en la extracción de muestra (g)	1,13	Masa de n-acrilato de butilo en la extracción de muestra (g)
Almidón seco en la muestra (g)	21,04	Almidón seco en la muestra (g)	Almidón seco en la muestra (g)	22,46	Almidón seco en la muestra (g)
Producto seco recuperado después de la precipitación en la acetona y del secado (g)	22,2	Producto seco recuperado después de la precipitación en la acetona y del secado (g)	Producto seco recuperado después de la precipitación en la acetona y del secado (g)	26,6	Producto seco recuperado después de la precipitación en la acetona y del secado (g)
Porcentaje de conversión de los monómeros en %	27	Porcentaje de conversión de los monómeros en %	Porcentaje de conversión de los monómeros en %	92	Porcentaje de conversión de los monómeros en %
		77			86

AGU: AnhidroGIUcosa

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra la influencia de la dosis de iniciador utilizada, en el caso del persulfato de sodio.

Por lo tanto, se ha reproducido el ejemplo anterior en el caso en el que el iniciador de radicales libres era el persulfato de sodio (un 1,5% en peso seco con respecto al peso seco de dextrina anteriormente) a otras dosificaciones: el 5, el 2,5, el 0,5, y el 0,1% en peso seco con respecto al peso seco de dextrina.

El poder hidrófobo de las suspensiones acuosas de copolímeros (dextrina + estireno/acrilato de butilo) obtenidas haciendo variar la cantidad de persulfato de sodio se evalúa entonces después de una etapa de recubrimiento directa de estas suspensiones en la superficie del papel según unos métodos conocidos por el experto en la materia.

Para hacer esto, se realizan unas hojas de papel de laboratorio denominadas hojas de prueba, a partir de un dispositivo FRET (hojas de prueba de retención) comercializado por la compañía TECHPAP. Estas hojas de prueba tienen unas características similares al papel industrial cliente, especialmente en lo que se refiere a la floculación y a las retenciones.

El procedimiento de fabricación de la hoja de prueba utiliza una pasta de papel que es una pasta de fibras vírgenes (un 50% de resinosos, un 50% de hojosos) con un nivel de refinado de 35° Schopper (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® bajo el nombre de Omyalite®50. La suspensión fibrosa está cargada a una concentración de 2,5 g/l. Se añade después un 0,3% (equivalente seco/papel) de un adhesivo de HICAT® 5163AM (ROQUETTE®). Se añade finalmente un 0,35% (con respecto al papel) de una emulsión de anhídrido alquénico succínico (Chemsize® A180 comercializado por la compañía CHEMEC®). Se realiza así una hoja de prueba que presenta un gramaje de 70 g/m².

Después de la fabricación de la hoja de prueba, ésta se coloca entre 2 papeles absorbentes y el conjunto se pasa 2 veces en una prensa de rodillos de marca TECHPAP. La hoja de prueba se separa después de los papeles absorbentes y después se coloca en un secador de marca TECHPAP, durante 5 minutos a 100°C. Se realiza después un madurado de las hojas de prueba, colocando éstas durante 30 minutos en una estufa a 110°C, para favorecer la acción del agente de adhesivo.

Las hojas de prueba se colocan después como mínimo durante 24 horas en una habitación acondicionada a 23°C (+/- 1°C) y con un 50% de humedad relativa (+/- 2%) (normas ISO 187: 1990 y Tappi T402 sp-08).

La suspensión de copolímero de una materia seca de un 22% (medida con la ayuda de una termo-balanza Sartorius) se deposita de manera regular a la superficie de una hoja de prueba de papel. Para ello, una hoja de prueba previamente calibrada se coloca sobre un aparato de recubrimiento de tipo K303 MultiCoater. El aparato se ajusta a una velocidad de desplazamiento de la barra de recubrimiento de 10 metros por minuto a fin de depositar el equivalente de 1,5 g de copolímero de dextrina hidrófoba seca por m² de papel. El papel recubierto se pesa, se seca durante 2 minutos en una estufa ventilada y se ajusta a una temperatura de 120°C.

Se realiza después una medición de Cobb 60 (normas ISO 535:1991 y Tappi T441 om-04) sobre los papeles directamente pulidos por la suspensión de copolímero (dextrina + estireno/acrilato de butilo). Este ensayo es relativo a la hidrofobicidad del papel: cuanto más débil sea la cantidad de agua absorbida, más hidrófobo será el papel. El valor de Cobb del papel control no pulido es de 112.

El conjunto de los resultados aparece en la tabla 2.

Tabla 2

Persulfato (% seco / seco almidón)	5	2,5	1,5	0,5	0,1
Porcentaje de conversión de monómeros (%)	92	85	86	65	< 2
Cobb 60	82	76	40	62	98

Se constata por lo tanto que la mejor hidrofobicidad del papel se obtiene para una dosis en persulfato comprendida entre el 0,5% y el 1,5% en peso seco, con respecto al peso seco de almidón.

Además, el mejor compromiso entre un porcentaje de conversión elevado y un bajo valor de Cobb 60 se obtiene cuando se utiliza el 1,5% en peso seco de persulfato de sodio con respecto al peso seco de almidón.

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra la influencia del contenido relativo en estireno y en acrilato de butilo sobre las propiedades de hidrofobia de la dextrina sintetizada frente a la hoja de papel.

Se mezclan 362,3 gramos de dextrina comercial de tipo STABILYS® A025, que presenta una humedad residual de 10,3% (325,0 g seco; 2,0 mol de unidades anhidroglucosa) bajo agitación con 1262,7 g de agua potable. La leche se introduce en un reactor y se mantiene bajo agitación con la ayuda de un agitador mecánico.

5 El reactor utilizado es un reactor de doble capa de vidrio de 2 litros, equipado de una válvula de fondo no termostatizada que permite la extracción del producto al final de la reacción. El reactor está también equipado de perforaciones que permiten la introducción de sondas (pH, temperatura, etc.) para el seguimiento de algunos parámetros de reacción. El reactor posee también un dispositivo de agitación.

10 La leche se calienta y mantiene a una temperatura de 95°C durante 30 minutos (formación de un adhesivo de dextrina). Al final de los 30 minutos, el medio se enfría hasta la temperatura de reacción seleccionada (85°C).

15 Los monómeros utilizados son el estireno y el acrilato de butilo. La mezcla de monómeros está constituida de 65 g de mezcla estireno/acrilato de n-butilo (debido a la cantidad de dextrina seca introducida, aquí 325 g, el almidón representa por lo tanto aquí más del 80% en peso de la mezcla almidón/estireno/acrilato de n-butilo). La proporción de estireno y de acrilato de n-butilo puede variar según los ensayos.

20 Esta mezcla se introduce en el medio a 85°C bajo agitación, con la ayuda de una bomba peristáltica a caudal constante durante 1h. Al mismo tiempo, el iniciador, aquí el persulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) (4,875 g; 1,5% en peso/almidón seco) se introduce en el medio en forma de una solución acuosa (solución al 3,9% en peso en agua potable) a caudal constante con la ayuda de una bomba peristáltica. Las dos adiciones se realizan separadamente pero simultáneamente. Se observa un blanqueo y un aumento de la viscosidad del medio a medida que se introducen los reactivos.

25 Cuando se termina la introducción de los reactivos, el medio se deja bajo agitación a 85°C durante 30 minutos suplementarios. Al final de la reacción, el medio de reacción se recupera para su utilización en la aplicación considerada.

30 Se realizan así diferentes ensayos, en los que se hacen variar las proporciones en peso de estireno y de acrilato de butilo. Los datos correspondientes aparecen en la tabla 3. Estos ensayos, numerados de 2 a 10 corresponden por lo tanto a unos copolímeros cuyo contenido en dextrina es igual al 80% en peso del peso total de dextrina y de monómero hidrófobo (tabla 4). De manera idéntica, se realizan también los ensayos 11 a 19, en los que esta cantidad es igual al 90%. Se realizan asimismo de manera idéntica los ensayos nº 20 a 28 en los que esta cantidad es igual al 70% (tabla 5). El ensayo nº 1 corresponde a la dextrina sola.

Se fabrican después unas salsas de estuco, por mezcla entre:

- 40 - 100 partes en peso de Hydrocarb 60 (carbonato de calcio) comercializado por OMYA
- 3 partes en peso de Litex PX 9450 (aglutinante estireno-butadieno) comercializado por BASF
- 0,2 partes en peso de Rheocoat 66 (agente reológico) comercializado por COATEX
- 45 - y 7 partes en peso del copolímero sintetizado con el 5, el 2,5, el 0,5 y el 0,1% en peso seco de persulfato de sodio con respecto al peso seco de dextrina.

El contenido en materia seca de cada salsa se ajusta al 66% en peso de su peso total.

50 Se ensaya después la capacidad de las salsas de estuco para hacer más hidrófoba la superficie de un papel sobre el cual se aplican.

Para ello, se realizan unas hojas de papel de laboratorio denominadas hojas de prueba, a partir de un dispositivo FRET (hojas de prueba de retención) comercializado por la compañía TECHPAP. Estas hojas de prueba tienen unas características similares al papel industrial cliente, especialmente en lo que se refiere a la floculación y a las retenciones.

55 El procedimiento de fabricación de la hoja de prueba utiliza una pasta de papel que es una pasta de fibras vírgenes (un 50% resinosos, un 50% hojosos) con un nivel de refinado de 35° Schopper (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® bajo el nombre de Omyalite®50. La suspensión fibrosa está cargada a una concentración de 2,5 g/l. Se añade después un 0,3% (equivalente seco/papel) de un adhesivo de HICAT® 5163AM (ROQUETTE®). Se añade finalmente un 0,35% (con respecto al papel) de una emulsión de anhídrido alquenilo succínico (Chemsiz® A180 comercializado por la compañía CHEMEC®). Se realiza así una hoja de prueba que presenta un gramaje de 70 g/m².

65

ES 2 717 500 T3

Las salsas de estuco son entonces aplicadas sobre el papel con la ayuda de un HeliCoater Dixon ajustado a una velocidad de 1000 rpm y una presión de lámina de 3 mm de manera a obtener unos depósitos del orden de 13 g de salsa de estuco seco por m² de papel. La etapa de secado se asegura por unas lámparas infrarrojas presentes en la parte trasera del HeliCoater. Se mide finalmente el valor de Cobb 60 como se ha indicado en el ejemplo anterior.

5 Para el conjunto de los ensayos n° 1 a 28, los resultados se detallan en las tablas 3 a 5 (en estas 3 tablas, los % en monómero hidrófobo se dan en % en peso con respecto al peso total de los 2 monómeros.

Tabla 3

10

Ensayo n°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
% estireno	0	100	90	75	60	50	40	25	10	0
% acrilato de butilo	0	0	10	25	40	50	60	75	90	100
Cobb 60	108	82	75	64	62	60	63	68	83	82

Tabla 4

Ensayo n°	1	11	12	13	14	15	16	17	18	19
% estireno	0	100	90	75	60	50	40	25	10	0
% acrilato de butilo	0	0	10	25	40	50	60	75	90	100
Cobb 60	108	95	83	77	69	67	72	88	99	102

15

Tabla 5

Ensayo n°	1	20	21	22	23	24	25	26	27	28
% estireno	0	100	90	75	60	50	40	25	10	0
% acrilato de butilo	0	0	10	25	40	50	60	75	90	100
Cobb 60	108	73	66	60	59	55	61	64	77	79

Se constata que los valores de Cobb más bajos son bien obtenidos para los contenidos en monómeros característicos de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de polimerización radicalaria entre una dextrina y al menos dos monómeros hidrófobos,
- 5 - representando dicha dextrina al menos un 60% en peso del peso total de dextrina y de monómeros hidrófobos y que tiene una masa molecular media en peso que va de 60 000 Da a 2 000 000 Da,
- constituyéndose los monómeros hidrófobos por el estireno y por al menos un éster acrílico lineal o ramificado de C1 a C4, estando la proporción en peso estireno:éster comprendido entre 10:90 y 90:10,
- 10 caracterizándose este procedimiento por que la polimerización tiene lugar en presencia de un iniciador de radicales libres que es un persulfato, en una dosificación comprendida entre el 0,5% y el 2,5% en peso seco con respecto al peso seco de dextrina.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el persulfato es el persulfato de sodio o de potasio.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que la dextrina representa al menos un 70%, y de manera preferida al menos un 80% en peso del peso total de dextrina, de estireno y de éster.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la dextrina presenta una masa molecular media en peso que va de 500 000 Da a 1 500 000 Da, y de manera preferida presenta una fracción másica superior al 5% de moléculas de masa molecular media en peso superior a 1 000 000 Da, preferentemente una fracción comprendida entre el 5 y el 25%.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la dextrina presenta una masa molecular media en peso que va de 60 000 Da a 500 000Da.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la proporción en peso estireno:éster está comprendida entre 80:20 y 20:80.
- 30 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el éster es un (met)acrilato de butilo, preferiblemente el acrilato de butilo.
8. Copolímero de una dextrina y de al menos dos monómeros hidrófobos:
- 35 - representando dicha dextrina al menos un 60% en peso del peso total de dextrina y de monómeros hidrófobos y que tiene una masa molecular media en peso que va de 60 000 Da a 2 000 000 Da,
- constituyéndose los monómeros hidrófobos por el estireno y al menos un éster acrílico lineal o ramificado de C1 a C4, estando la proporción en peso estireno:éster comprendida entre 10:90 y 90:10.
- 40 9. Copolímero según la reivindicación 8, caracterizado por que la dextrina representa al menos un 70%, y de manera preferida al menos un 80% en peso del peso total de dextrina, de estireno y de éster.
- 45 10. Copolímero según una de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado por que la dextrina presenta una masa molecular media en peso que va de 500 000 Da a 1 500 000 Da, y de manera preferida una fracción másica superior al 5% de moléculas de masa molecular superior a 1 000 000 Da, preferentemente una fracción másica comprendida entre el 5 y el 25%.
- 50 11. Copolímero según una de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado por que la dextrina presenta una masa molecular media en peso que va de 60 000 Da a 500 000 Da.
12. Copolímero según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que la proporción en peso estireno:éster está comprendida entre 80:20 y 20:80.
- 55 13. Copolímero según una de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado por que el éster es un (met)acrilato de butilo, preferiblemente el acrilato de butilo.
14. Suspensión acuosa que contiene el copolímero según una de las reivindicaciones 8 a 13.
- 60 15. Suspensión acuosa según la reivindicación 14, caracterizada por que presenta una cantidad en materia seca o contenido en peso seco de dicho copolímero superior al 10% de su peso total, y en particular comprendida entre el 10% y el 50% de su peso total.
- 65 16. Salsa de estuco que contiene la suspensión acuosa según una de las reivindicaciones 14 o 15 o el copolímero según una de las reivindicaciones 8 a 13.

17. Papel estucado sobre al menos una de sus caras con la salsa de estuco según la reivindicación 16.