



00 84455

OLICITUI
PATENTE
INVENCION

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Adicación: C338455
Fecha (UTC): 2023-11-07 16:53:35
Folios: 36
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social SCA HYGIENE PRODUCTS GmbH

No. de Identificación _____

Representante Legal (Persona Jurídica) _____

País de Domicilio ALEMANIA

Departamento o Estado _____

Dirección _____

Ciudad MANNHEIM Teléfono _____

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre MARCELA CASTILLO TORRES

Dirección y Domicilio Calle 93A No 14-17 Oficina 311

Ciudad Bogotá, D.C. Teléfono 2363409/93

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es) Thomas Jaschinski

Identificación _____

Dirección Elfenstrasse 46

Ciudad D- 68169 Mannheim, Alemania Teléfono _____

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención MATERIAL FIBROSO QUE CONTIENE CELULOSA ENTRECruzADA Y METODO PARA PRODUCIRLO.

PRIORIDAD REIVINDICADA SI ☒ NO ☐ TIPO DE PRIORIDAD ANDINA ☐ UNIONISTA ☐

(33) País ALEMANIA (32) Fecha 11-08-99 (31) No. Solicitud 199 53 591.4

Para Publicar a los ☐ 6 meses ☐ 12 meses ☒ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

D 21 H 11/20

RESUMEN CON EL OBJETO Y LA FINALIDAD DE LA PATENTE DE MODELO DE UTILIDAD

La presente invención guarda relación con material fibroso que contiene celulosa entrecruzada, en donde los grupos hidroxilo son oxidados en el C(6) de las unidades de glucosa de la celulosa a aldehído y/o grupos carboxilo entrecruzados con un agente de entrecruzamiento que contiene metal seleccionado de los metales de transición de los grupos IVa (preferentemente Zr), Va, VIa, VIIa, VIIIa, aluminio y Zinc; y un papel o no tejido (producto), el cual comprende este material fibroso. Este papel o no tejido (productos) se distinguen por la alta resistencia húmeda y seca.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	☒
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC	☒
Recibo de la tasa respectiva	69377 65489 ☒
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación	☐
Si se reivindica prioridad Andina:	
Copia de la primera solicitud	☐
Traducción oficial	☐
Si se reivindica prioridad Unionista:	
Copia certificada primera solicitud:	☐
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior	
Traducción simple	☐
Capítulo descriptivo	☒
Dibujos, planos necesarios	☐
Capítulo reivindicatorio	☒
Tarjeta archivo propietarios según formato	☐
Tarjeta archivo temático según formato	☐
Extracto para publicación según formato	☒
Arte final 12 x 12 cms y 6x6 cms	☐
Otros Documentos Sustitución	☒

SOLICITO LA CONCESION DE LA PATENTE DE MODELO DE UTILIDAD Y DECLARO QUE LA INVENCIÓN ES NUEVA Y DE MI PROPIEDAD

FIRMA *[Firma]*

NOMBRE *Marcela Estib Torres* cc.39784109 *Uapquen*

T.P.No. *8033105*

Vollmacht für Patent- und Warenzeichnungsangelegenheiten. Notarielle und gerichtliche Beglaubigung erforderlich. Firmenstempel und Unterschrift des Notars, wenn die Firma zu Recht besteht und der Unterfertigte nicht abwesend ist. Diese Vollmacht genügt für jede Befugnis mit oder nachgeordnete Anzahl von Patent- und Warenzeichnungsangelegenheiten nur die durch Textzeile zu füllen.

COLOMBIA

Poder General

(1) SCA Hygiene Products GmbH

domiciliado en (3) Sandhofer Strasse
176, D-68264 Mannheim, Alemania.-

nombra al Dr. ALVARO CASTILLO GRAU
y/o Dra. XIMENA BONILLA PEREIRA,
y/o Dr. JERONIMO CASTILLO BONILLA,
domiciliados en la Calle 93 A N°
14 - 17 Oficina 311 en Bogotá,
Colombia.

como sus representantes con poder especial amplio y suficiente, para recibir de las oficinas y autoridades Colombianas, administrativas, judiciales o de policía, en primera o segunda instancia, la obtención de Patentes de Invención, Registro de Marcas, de Modelos y de Dibujos Industriales, de Nombres Comerciales y Etiquetas, lo mismo que traslases, extensiones, renovaciones, cambios de nombre, registro de licencias de explotación y registro de licencias de uso referentes a tales actuaciones, a cuyo efecto les faculta para dar ante dichas autoridades todos los pasos necesarios al objeto indicado, elevar solicitudes, formular descripciones, emendas, protestas, declaraciones, apelaciones y reclamos, solicitar la aplicación de medidas cautelares, aceptar en nuestro nombre y representación la Cesión de derechos de invención y de patente de invención que se nos haga por cualquier persona, abonar todos los impuestos, cuotas y pagos determinados por la ley, recibir todos los documentos y valores dando el descargo respectivo, llenar cualesquiera otros requisitos, desistír y tomar en fin todas las medidas que creyeren conducentes al resguardo de nuestros intereses y en caso de presentarse oposiciones para que intervengan como demandantes o como demandados, con todas las demás facultades legales necesarias. Este poder comprende además las facultades de recibir, desistír, transigir, comprometer, sustituir, revocar sustituciones, recibir notificaciones y nombrar apoderados judiciales o extrajudiciales.

Dado y firmado en (4) Mannheim...
17. Dezember 1998

Unterschrift (5)

(Dr. Gerd Brecht)

GENERAL VOLLMACHT

(1) SCA Hygiene Products GmbH

wohnhaft in (3) Sandhofer Strasse
176, D-68264 Mannheim, Deutschland

ernennen Dr. ALVARO CASTILLO GRAU,
und/oder Dra. XIMENA BONILLA PEREIRA,
und/oder Dr. JERONIMO CASTILLO BONILLA
wohnhaft in Calle 93 A N° 14 - 17,
Bogotá, Kolumbien.

dieselbst zu ihren Vertretern mit spezieller, ausgedehnter und zureichender Vollmacht, um von den kolumbianischen Verwaltungs- und Polizeibehörden oder Gerichten erster und zweiter Instanz die Erteilung von Patenten, Eintragung von Warenzeichen, Modellen und Industriellen Zeichnungen, von Handelsbezeichnungen und emblemen, desgleichen Übertragungen, Erweiterungen, Erneuerungen, Namensänderungen, die Eintragung von Listen zum gewerblichen Ausbeutung sowie von solche Ausübung betreffenden Gebrauchsmustern zu erlangen, zu welchem Zwecke sie die Vorgenannten ermächtigen, bei besagten Behörden oder Gerichten alle hierzu erforderlichen Schritte zu tun, Anträge zu stellen, Beschreibungen, Zusätze, Einsprüche, Erklärungen, Berufungen und Beschwerdechriften abzufassen, vorbeugende Massnahmen zu beantragen, in unserem Namen und an unserer Statt die von wem immer vorgenommene Abtretung von Erfinderrechten oder Ansprüchen aus Patenten entgegenzunehmen, alle gesetzlich vorgesehenen Steuern, Raten und sonstigen Zahlungen zu entrichten, Urkunden und Werte jeder Art gegen Bescheinigung oder Quittung in Empfang zu nehmen, irgendwelchen anderen Erfordernissen nachzukommen, von Weiterverfolgung abzusehen, kurz alle Massnahmen zu ergreifen, die sie zur Wahrung unserer Belange für zweckmässig halten, oder bei Erhebung von Einsprüchen, sei es als Kläger oder Beklagte, mit allen übrigen gesetzlich erforderlichen Befugnissen aufzutreten. Diese Vollmacht umfasst ferner die Befugnis zur Annahme, Verzicht, Vergleich, Verpflichtung, Substitutionen und deren Widerruf, Annahme amtlicher Zustellungen sowie zur Ernennung gerichtlicher oder aussergerichtlicher Bevollmächtigter.

Gegeben und unterfertigt in (4)

Unterschrift (5)

(Wolfgang Nüst)



NOTARIAL CERTIFICATE

On this 22th day of january 1999
personally appeared before me, a Notary Public,
Mr. Dr. Gerd Brecht and Mr. Thomas Wüst
to me know, an know to me to be the persons
described in and who executed the foregoing
document, and they duly acknowledged to me
that they executed same for the uses and
purpodes therein expressed.

Notary Public

(Dr. Preusche)

76050 also
Kolumbien

9MR 263/89

CERTIFICATE OF CORPORATION

I hereby certify that SCA Hygiene Products GmbH

(Name of Corporation / Legal Entity / Association)

is a corporation/legal entity/association duly organized under the laws of Germany
(Country)

with office at Sandhofer Strasse 176, D-68264 Mannheim, Fed. Rep. of Germany
(Address of Corporation / Legal Entity / Association)

and that Dr. Gerd Brecht / Thomas Wüst are the Managing Directors
(Name of the Executing Officer) (Position)

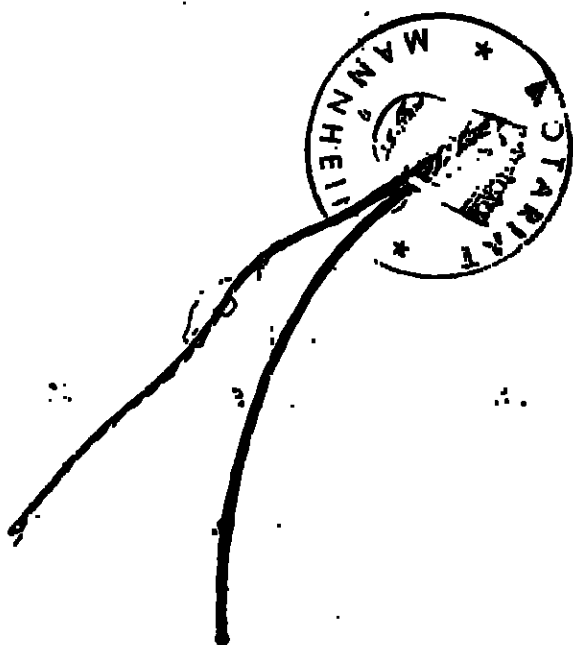
of the corporation / legal entity / association and who is duly authorized to sign any documents on behalf of said corporation / legal entity / association.

Signed on this 22th day of January, 19 98

(Notary Public)

(Notary Seal)


Dr. Preusche
Notar



E 910 a/1

Mannheim, 09.02.1999

Die Echtheit vorstehender Unterschriften des
Justizrats Dr. Rainer P r e u s c h e ,
Notar in Mannheim, und die Echtheit der
beigefügten Dienstsiegel werden hiermit bestätigt.
Zugleich wird bescheinigt, daß der Vorgenannte zur
Vornahme der Amtshandlung gesetzlich befugt war.

hch

Weber
Präsident des Landgerichts



Wert: DM 5.000,--

Gebühr Nr. 1 a ^{bb}
der Anl.z. JVKostO.

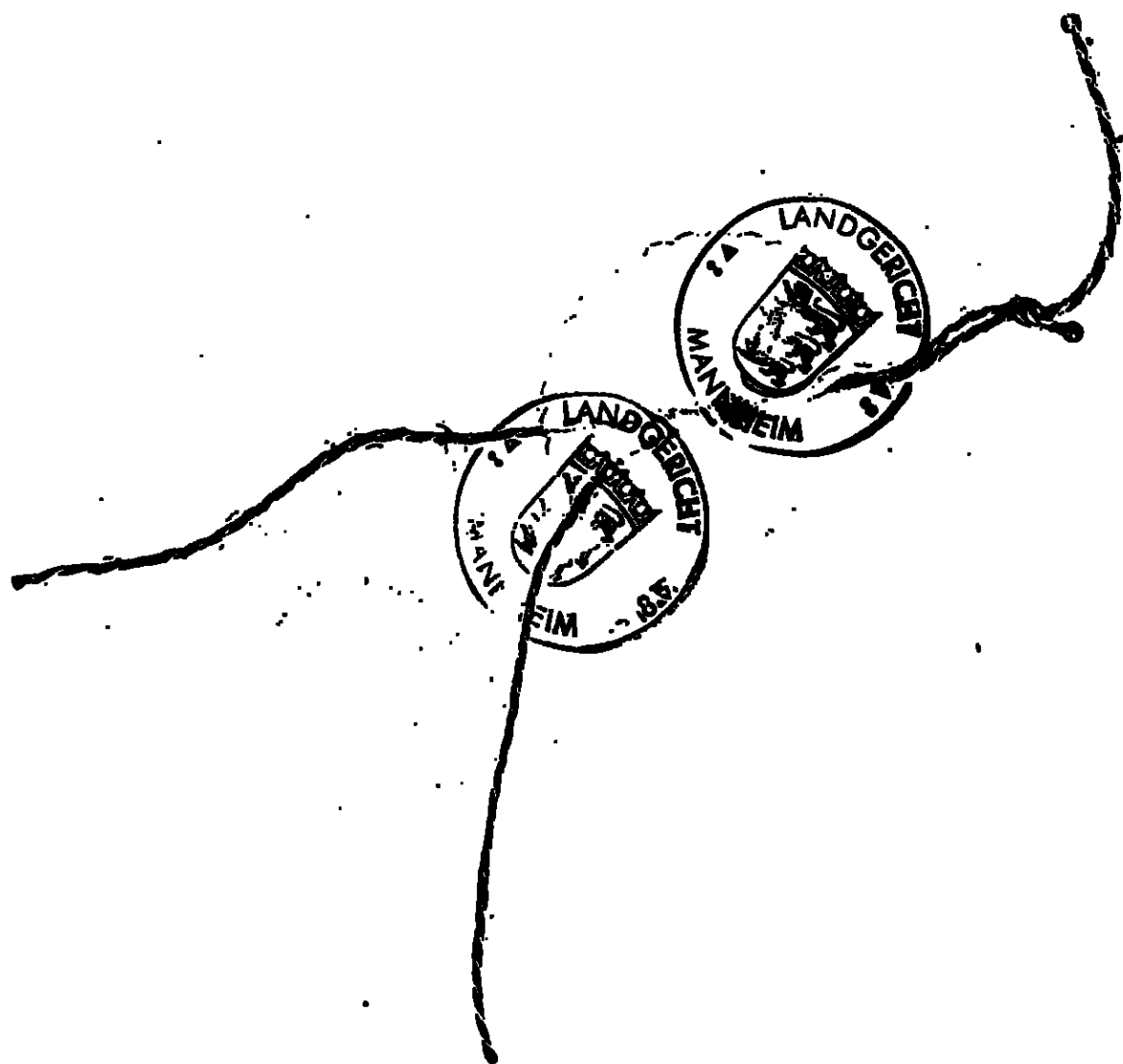
§ 45 KostO = DM 20,--

Mannheim, 09.02.1999

Der Kostenbeamte:

Brumm

Brumm
Justizoberinspektorin





CONSULADO DE C LOMBIA
KONSULAT VON KOLUMBIEN

Eberhardstraße 12
70173 Stuttgart
Telefon (07 11) 232202
Telefax (07 11) 232203

CERTIFICACION No. 055

El suscrito Cónsul Ad-Honorem de Colombia en la ciudad de Stuttgart, República Federal de Alemania, vistos los documentos presentados por los interesados, CERTIFICA:

1. Que el Señor Dr. Preusche, quien como Notario en la Notaría de Mannheim, respaldado por el Señor Weber, Presidente del Tribunal Regional de Mannheim, autenticó las firmas del poder precedente, ejercía en la fecha las funciones indicadas y que la firma y sello que aparecen como suyos son los que usa y acostumbra en sus actos oficiales.
2. Que la empresa SCA Hygiene Products GmbH, con sede en Mannheim, es una empresa constituida de acuerdo con las leyes de la República Federal de Alemania y cumple con su objeto conforme a las mismas.
3. Que los Señores Dr. Gerd Brecht y Thomas Wüst en sus caracteres de gerentes de la citada empresa, poseen el derecho conjunto de representar a la empresa SCA Hygiene Products GmbH la cual se encuentra registrada en el Juzgado Local de Mannheim, y que la firma de los Sres Dr. Gerd Brecht y Thomas Wüst fueron autenticadas ante el Notario Dr. Preusche.

El Cónsul no asume responsabilidad por el contenido de este documento.

Esta Certificación se expide en la ciudad de Stuttgart, República Federal de Alemania a los cinco (5) días del mes de Marzo de mil novecientos noventa y nueve (1999).


Herbert Hillebrand
Cónsul ad-honorem de Colombia

PAGADOS IMPUESTO DE TIMBRE
NACIONAL: 7,- (siete) USD

PAGADOS DERECHOS FONDO
ROTATORIO: 100,- (cien) USD

Bankverbindung:
Raiffeisenbank Mannheim eG (BLZ 37089521) Konto-Nr. 14389018



CERTIFICATE NO. 085

Algunos de los documentos presentados por los interesados, CERTIFICAN que el señor GONZÁLEZ AGUIRRE, es un habitante de la ciudad de Bogotá, Colombia, y que el señor GONZÁLEZ AGUIRRE, es un habitante de la ciudad de Bogotá, Colombia, y que el señor GONZÁLEZ AGUIRRE, es un habitante de la ciudad de Bogotá, Colombia.

[illegible]

הנהגות אלו הן חלק מהמאמץ להפחית את ההשפעה של התאבדות על המשפחה, וכן על החברה כולה. ההנהגות אלו הן חלק מהמאמץ להפחית את ההשפעה של התאבדות על המשפחה, וכן על החברה כולה.

Presabon
 f. m. de los Sres. Dr. Gerd Brecht y Thomas Wuestel para el establecimiento de una
 empresa GmbH, la cual se encuentra registrada en el Juzgado de lo Mercantil y de
 la Inspección de Trabajo y Seguridad Social de la ciudad de Bonn, Alemania, y
 la cual opera, actúa en derecho conjunto de representaciones en el territorio de la
 República Federal de Alemania en las ciudades de Bonn y Colonia, y en el extranjero
 en las ciudades de Estocolmo y Ginebra.

ע"י (אנשי) און אונזער ייִדישע געזעלשאַפֿט צו אַרבעטן אַז אַלע זיינען גלויבליך און געזונט.

**NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO**

99 MAR 1977

**JEFE DE ESPECIALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTÁ D.C.**

**MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES**

CUYA FIRMA APARECE EN EL DOCUMENTO DESEMPLEADO LAS FUNCIONES INDICADAS.

JEFFREY A. MELANDEZ R.
 Traductora e
 Interprete Oficial
 Lic. No. 9913-Minjusticia
 90-# 11.909
 A-221.15/99

U.S. DEPARTMENT OF JUSTICE
FEDERAL BUREAU OF INVESTIGATION
WASHINGTON, D. C. 20535

LUZ ARIAGA ? ? FIRST
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
04-6921-1a
Resolución No. 596 Minjusticia

TRADUCCION OFICIAL N° 11.909 de un documento escrito en INGLES, el cual para su identificación se sella con el sello de ESPERANZA MELENDEZ ESCOBAR, traductora oficial según Resolución N°9913 del Ministerio de Justicia de Colombia.

Autenticaciones que se hallan a continuación de un poder general, expedido en alemán y en español, por SCA HYGIENE PRODUCTS GmbH, una sociedad domiciliada en Sandhofer Strasse 176 D-68264, Mannheim, Alemania, a los doctores Alvaro Castillo Grau, y/o Ximena Bonilla Pereira, y/o Jerónimo Castillo Bonilla, domiciliados en la Calle 93ª N°14-17, Of. 311, Bogotá, Colombia. Dado y firmado en Mannheim el 18 de diciembre de 1998.
Firmas de Dr. Gerd Brecht y Thomas Wüst.

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

El 22 de enero de 1999 comparecieron personalmente ante mí, Notario Público, el Dr. Gerd Brecht y el Sr. Thomas Wüst, a quienes conozco y de quienes sé que son las personas descritas en el documento anexo y que firmaron dicho documento, y quienes reconocieron debidamente ante mí haber firmado dicho documento para los usos y propósitos allí expresados.

(Firmado) Ilegible, Dr. Preusche

Sello redondo en relieve y superpuesto del Notario de Mannheim.

CERTIFICADO DE CONSTITUCIÓN

Por el presente certifico que SCA HYGIENE PRODUCTS GmbH es una sociedad debidamente constituida conforme a las leyes de Alemania, domiciliada en Sandhofer Strasse 176, D-68264 Mannheim,

ESPERANZA MELENDEZ ESCOBAR
Tr. de Traducción
Ministerio de Justicia

República Federal de Alemania, y que el Dr. Gerd Brecht y el Sr. Thomas Wüst son los directores administrativos de dicha sociedad y están debidamente autorizados para firmar cualquier documento en nombre de dicha sociedad.

Firmado el 22 de enero de 1999.

(Firmado) Ilegible, Dr. Preusche, Notario Público

Sello redondo en relieve y superpuesto del Notario de Mannheim.

(Sigue la legalización en alemán de la firma anterior del Notario de Mannheim, Dr. Preusche, firmada por el Sr. Weber, Presidente del Tribunal Regional de Mannheim, cuya traducción oficial se adjunta.)

EN ESPAÑOL: Legalización de la⁴ firma de WEBER, y certificado de existencia y representación de la sociedad SCA Hygiene Paper GmbH, por el Consulado General de Colombia en Frankfurt bajo el No. 055 de fecha 5 de marzo de 1999. Legalización de la firma de Herbert Hillebrand, Cónsul ad-honorem de Colombia en Frankfurt, por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No. 027069 de fecha 11 de marzo de 1999. PAGADO IMPUESTO DE TIMBRE Y DERECHOS CONSULARES POR VALOR DE CIENTO SIETE DOLARES (US\$107,00).

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA DE LA CUAL SE DEJA COPIA EN LOS ARCHIVOS DE ESTA OFICINA PARA SU CONFRONTACION, Y A LA CUAL ME REMITO.

Bogotá, 15 de abril de 1999.

Esperanza Meléndez

ESPERANZA MELENDEZ R.
Traductora o
Intérprete Oficial
C.C. 14.909.001-4

9

TRADUCCION OFICIAL No. 6921

de un documento escrito en Alemán, el cual para su identificación se sella con el sello de la traductora, lo mismo que la presente.-

(A continuación del Poder General conferido en español y alemán a los doctores ALVARO CASTILLO GRAU, XIMENA BONILLA PEREIRA, JERONIMO CASTILLO BONILLA, domiciliados en la calle 93 A No. 14-17, Bogotá, Colombia, por la firma SCA Hygiene Products GmbH, domiciliada en D-68264 Mannheim, Alemania, y la certificación notarial, firmada por el Dr. Preusche, notario de Mannheim. Dado y firmado en Mannheim, el 18 de diciembre de 1998)

E 910 a/1

Mannheim, 09 de febrero de 1999

Se certifica la autenticidad de la firma antecedente del Consejero de Justicia, Dr. Rainer P r e u s c h e , notario de Mannheim, y la del sello oficial que la acompaña. Igualmente se certifica que el mencionado notario estaba facultado para realizar ese acto oficial.

Fdo.: firma ilegible

(sello redondo en tinta:)

Weber

Presidente del Tribunal Regional

Tribunal Regional de Mannheim

Valor: DM 5.000,--

Derechos No. 1 a bb del anexo al JJJJVKostO

Art. 45 Kosto = DM 20,--

Mannheim, 09 de febrero de 1999

El Oficial de costas:

Fdo.: firma ilegible

Brumm

Inspectora jefe judicial

EN ESPAÑOL: La legalización de las firmas antecedentes por el Consulado de Colombia en Stuttgart bajo el No. 055 del 5 de marzo de 1999 (Certificación) y por el Ministerio de Relaciones Exteriores de Colombia bajo el No. 027069 del 11 de marzo de 1999.

Pagados Impuesto de timbre y FR US\$ 107,--

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de estas oficinas para su confrontación.

Santafé de Bogotá, 26 de marzo de 1999

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Luz Arriaga de Herber
Resolución No. 517 de 1998, Justicia

12

**REPUBLICA DE COLOMBIA
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES**

**EL SUSCRITO JEFE DEL AREA DE
LEGALIZACIONES DEL MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES**

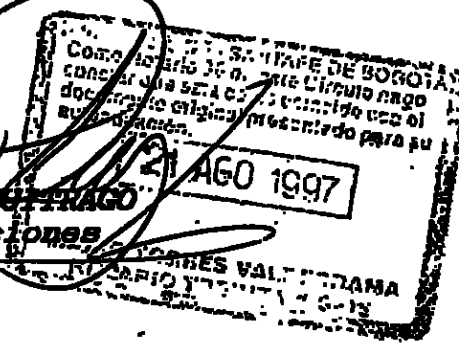
CERTIFICA

Que revisados los registros que se llevan en la oficina de Legalizaciones aparece la firma de la señora **ESPERANZA MELENDEZ ESCOBAR** como traductora e intérprete oficial para los idiomas **INGLES-ESPAÑOL, ESPAÑOL-INGLES y FRANCES - ESPAÑOL, ESPAÑOL-FRANCES** según resolución 9913 del 15 de diciembre de 1981.

La anterior certificación se expide a solicitud de la interesada, quien se identificó con cédula de ciudadanía 41.715.913 expedida en Bogotá.

Dada en Santafé de Bogotá. D.C., a los veintiún días del mes de agosto de 1997.


CARLOS GUILLERMO DIAZ BUITRAGO
Jefe Area de Legalizaciones



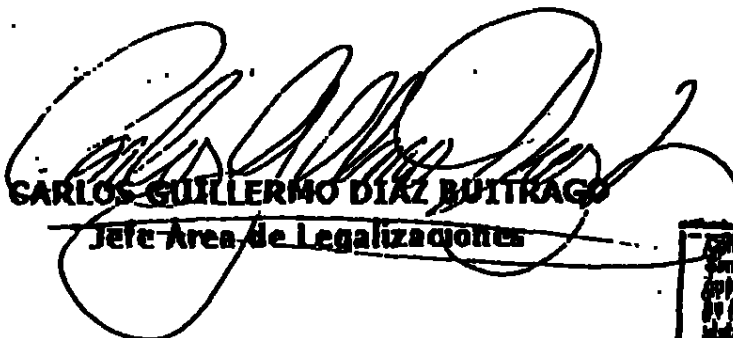
EL SUSCRITO JEFE DEL AREA DE
LEGALIZACIONES DEL MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES

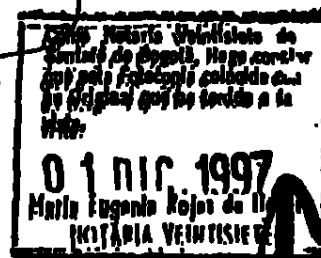
CERTIFICA

Que revisados los registros que se llevan en la oficina de Legalizaciones aparece la firma de la señora **LUZ ARRIAGA DE HERBER**, como traductora e intérprete oficial para los idiomas ALEMAN- ESPAÑOL, ESPAÑOL- ALEMAN, según resolución 599 del 6 de marzo de 1978.

La anterior certificación se expide a solicitud de la interesada quien se identificó con cédula de ciudadanía 20.272.962 expedida en Bogotá.

Dada en Santa Fe de Bogotá, D.C., a los veintiocho (28) días de noviembre de 1997.


CARLOS GUILLERMO DÍAZ BUITRAGO
Jefe Área de Legalizaciones



Pedro Castillo Pineda & Asociados
ABOGADOS

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
División de Signos Distintivos y/o Nuevas Creaciones
E. S. D.

Yo, **XIMENA BONILLA PEREIRA**, abogada titulada e inscrita, identificada como aparece al pie de mi firma, obrando como apoderada de

SCA Hygiene Products GmbH

Por medio del presente escrito manifiesto que sustituyo el poder adjunto con todas las facultades en él expuestas y determinadas en la doctora **MARCELA CASTILLO TORRES**, con tarjeta profesional y Cédula de Ciudadanía abajo mencionadas.

Alvaro Castillo Grau y Jerónimo Castillo Bonilla no ejercerán este mandato.

Atentamente,

Ximena Bonilla Pereira
XIMENA BONILLA PEREIRA
T.P 45193 Minjusticia
C.C. 38'969.062 Cali

Acepto:

Marcela Castillo Torres
MARCELA CASTILLO TORRES
T.P 80331 C.S. Judicatura
C.C. 39'784.109 Usaquén

DILIGENCIA DE PRESENTACION PERSONAL
Y RECONOCIMIENTO - B
NOTARIA DIECISIETE DEL CIRCULO DE SANTA FE DE BOGOTÁ
EL SUSCRITO NOTARIO CERTIFICA

que el escrito dirigido Sup. Ind. de Inv.

Fué presentado PERSONALMENTE POR Ximena Bonilla

Identificado(s) con C. C. 38'969.062 Cali
T.P. 45193

quien (as) declaró (arón) que su contenido es cierto y que la (s) firma (s) puesta (s) en el es (son) Suya (s).

Firma y Rubrica *Ximena Bonilla Pereira*
Notaria de Bogotá D.C.

27 OCT 2000
El suscrito Notario Diecisiete del Circulo de Santa Fe de Bogotá, a solicitud del interesado, certifica que la firma declarada en el presente escrito es la misma que aparece por el suscrito Notario Diecisiete del Circulo de Santa Fe de Bogotá, a solicitud del interesado, en el presente escrito.



MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención guarda relación con materiales fibrosos que contienen celulosa oxidada entrecruzable con metales y los productos que se obtienen de ello. Estos particularmente incluyen productos planos como papeles o materiales no tejidos. Un aspecto particularmente preferido de la invención guarda relación con productos de papel tisú y productos tisú realizado de materiales fibrosos que contienen celulosa y caracterizados por propiedades ventajosas, particularmente en lo que se refiere a su resistencia y comportamiento con relación a la humedad que lo afecta externamente. La invención también hace disponible un método para producir los materiales fibrosos oxidados entrecruzados y sus productos derivados.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los productos planos que incluyen materiales fibrosos que contienen celulosa según la presente invención, y aquellos que son fabricados de los mismos, pueden presentarse en diversas formas y son también designados de varias maneras según el caso: por ejemplo, el término alemán "Vlies" (= estera o no tejido) es utilizado en distintas formas en aquellos países de habla germana (ver también al respecto: *Handbuch der Papier-und Pappenfabrikation (Papierlexikon)*, segunda edición, Vol. II, 1971, p. 1997; ISBN 3 500 16 000 X). En el lenguaje técnico utilizado por los fabricantes de papel, el término citado anteriormente sirve para la estera fibrosa húmeda que se forma de una suspensión acuosa del material fibroso, durante la fabricación de hojas de papel por drenaje simultáneo en un filtro o entre dos filtros girato-

rios sin fin. Esta es entonces llamada una estera fibrosa húmeda, la hoja húmeda inicialmente formada o en el caso de una máquina industrial para papel, como la tela de papel inicialmente formada, todavía húmeda. En el caso de los contenidos secos más altos, los términos hoja, hoja de papel, o tela y/o tela de papel son más comunes.

Los términos alemanes "Vlies" y "Vliesstoffe" son también aplicados a una gran variedad de productos que, en términos de sus propiedades, se ubican, por una parte, entre los grupos de papel, cartón, tarjeta y por la otra, entre los productos textiles y hoy día están resumidos bajo el término "no tejidos" (ver ISO 9092 - EN 29092). Con respecto a la producción de no tejidos, un número grande de procesos de producción sumamente variados es utilizado, como las así llamadas técnicas de depósito al aire y las de depósito en hilados, así como también las así llamadas técnicas de depósitos en húmedo, la primera como una elección típica de las así llamadas técnicas de depósito en seco que predominan principalmente, las técnicas de depósito en húmedo, similares a la confección de papel, forman más bien un grupo marginal.

Hoy en día, los no tejidos son entendidos como un grupo independiente de productos. Los no tejidos incluyen esteras, telas no tejidas y productos acabados realizados de lo mismo, en muchos casos para requisitos de higiene. Estos materiales compuestos, que frecuentemente tienen apariencia textil, representan telas porosas flexibles que no son producidas por los métodos clásicos de alabeo de la tejedura y tramado o haciendo lazos, sino que por entrelazado y/o por unión cohesiva y/o adhesiva de fibras textiles sintéticas típicas que, por ejemplo, pueden estar presentes en la forma de hilos interminables o hilos prefabricados con un largo interminable, como hilos sintéticos producidos

75

in situ o en forma de fibras unidas. Alternativamente, pueden ser realizados de mezclas de fibras artificiales en forma de fibras discontinuas y fibras naturales, por ejemplo fibras vegetales naturales (ver DIN 61 210 T2 de octubre de 1988 e ISO 9092 - EN 29092).

"Los papeles" son también materiales planos, si bien esencialmente compuestos de fibras de origen vegetal y formados por drenaje de una suspensión del material fibroso, en un filtro o entre dos filtros giratorios sin fin y posterior compresión y drenaje o secado de la estera así producida (ver también DIN 6730, mayo de 1996). El estándar restringe el rango de masa por unidad de área (el peso base) para papel, a menos de/igual a 225 g/m².

En el estándar alemán DIN 6730, el término alemán "Karton" (= cartón) tiene una definición similar a papel, aunque el rango de peso base se extiende desde 150 g/m² a 600 g/m², o sea, aquí hay un traslape con relación al papel. El término *Karton* es común sólo en países de habla germana.

El término alemán "*Pappe*" (= (papel) cartón) está definido en DIN 6730 como un término genérico para cartón sólido y cartón de fibra corrugado y abarca productos en el rango de peso base por encima de 225 g/m².

Basado en la compatibilidad subyacente de los procesos de producción (depósito en húmedo), la producción de "tisú" es considerada entre las técnicas de fabricación del papel. La producción de tisú, o más exactamente, el tisú crudo si el producto de un pliego (intermedio) es confeccionado en una máquina de propósito especial para papel tisú, o la máquina de papel tisú es pensada, es delimitada de la producción de papel como resultado de un peso base sumamente bajo, normalmente menos de 65, más a

menudo menos de 40 g/m² y como resultado de un mayor índice de absorción de energía de estiramiento. El índice de absorción de energía de estiramiento es deducido desde la absorción de energía de estiramiento, en la cual la absorción de la energía de estiramiento es relacionada con el volumen de muestra de ensayo antes de la inspección (largo, ancho, espesor de la muestra entre las tenazas antes de la carga de estiramiento). El papel y el papel tisú también difieren en general, como lo hacen los papeles tisú que difieren del material crudo, de los aditivos químicos y de las condiciones de producción, con respecto del módulo de elasticidad, que caracteriza las propiedades de estiramiento-tensión de estos productos planos como un parámetro del material.

El índice de absorción de alta energía de tensión para tisú resulta del crepado externo o "interno". El primero es producido por compresión de la tela del papel que se adhiere a un cilindro de secado como resultado de la acción de un bisturí o en el último, como el resultado de una diferencia en la velocidad entre dos alambres ("las telas"). En esta última técnica, a menudo llamada como "transferencia rápida en húmedo", por ejemplo la tela que se forma de la máquina del papel es cambiada a una mayor velocidad que la de la tela de transferencia formada por la trama del papel, por ejemplo una tela de transferencia o una tela TAD (por medio de manejo por aire), de modo que la trama del papel es atada algo así como en fardos, cuando es ocupada por la tela de transferencia. Esto hace que la trama de papel esté aún húmeda, plásticamente deformable, para ser internamente rota por compresión y por cizallamiento, haciéndola por consiguiente más estirable bajo carga que el papel, la cual no ha sido sometida a un crepado externo o interno. Varios documentos previos del arte (por ejemplo de EP-A 0 617 164, WO-94/28244, US-5 607 551, EP-A-0

677 612, WO-96/09435) dan a entender este término "crepado interno", cuando ellos describen la producción de papel tisú no crepado por técnicas de transferencia rápida.

La mayoría de las propiedades funcionales típicas del tisú y de los productos tisú, resultan de la absorción de la alta energía de tensión (ver DIN EN 12625-4 y DIN EN 12625-5).

Un ejemplo de papeles y de productos del papel es representado por papeles higiénicos, particularmente papeles tisú y productos higiénicos (productos tisú) realizados de éstos y los cuáles son utilizados, por ejemplo, en el aseo y la higiene personal, en el sector doméstico, la industria, el campo institucional y en una amplia variedad de procedimientos de limpieza. Estos son utilizados para absorber fluidos, para propósitos decorativos, para embalar o aún más, como material de soporte, como suele ocurrir por ejemplo en las prácticas médicas o en hospitales. En términos de su amplia variedad, los productos de higiene son considerados ahora productos de uso diario.

El papel higiénico primordialmente incluye toda clase de papel crepé tisú seco, así como también el papel crepé húmedo y el rollo de celulosa o pulpa suave.

Los productos intermedios de un pliego que se originan en la máquina de papel y realizados de papel de peso ligero, usualmente crepé seco en un cilindro yankee por medio de un bisturí, son generalmente descritos como papel tisú o más exactamente papel tisú crudo. El papel tisú crudo de un pliego puede ser elaborado para que contenga una o una pluralidad de capas, respectivamente.

Todos los productos finales de un pliego o de multiplegos, realizados de tisú crudo y trabajado según las necesidades del usuario final, o sea confeccionados teniendo en mente una

amplia variedad de requisitos, son conocidos como "productos tisú".

Las propiedades típicas de papel tisú incluyen la gran habilidad para absorber la energía de tensión extensible, su buena caída, buena flexibilidad como la de tejido, propiedades que son frecuentemente referidas como la suavidad de la masa, una alta suavidad de superficie, un gran volumen específico con un espesor perceptible, como un gran absorbente de líquido como sea posible y dependiendo de la aplicación, una adecuada resistencia en húmedo o en seco así como también una apariencia visual interesante de la superficie externa del producto. Estas propiedades permiten que el papel tisú sirva por ejemplo como paños de limpieza, productos sanitarios (por ejemplo papel higiénico), los pañuelos de papel, toallas cosméticas (faciales) o como servilletas.

El rango de aplicaciones de la invención, no obstante, también incluye aquellos materiales o productos que son conocidos como productos "mullidos", suaves, en círculos especializados, como material absorbente para pañales/napas, los artículos de higiene femenina que incluyen los artículos como toallas higiénicas, tampones, artículos o prendas para la incontinencia en adultos, y similares.

Los papeles y los productos del papel están a menudo expuestos a una inmensa variedad de requerimientos de resistencia en los estados húmedo y seco. Por ejemplo, debe ser asegurado que en el caso del envasado del papel, también mantenga su resistencia al menos por un período de tiempo específico, cuando es expuesto a agua de lluvia. Por otra parte, el papel higiénico debería disolverse en agua - algún tiempo después del uso- para prevenir que los sistemas de alcantarillado se atasquen. Al mismo

9

tiempo, el papel higiénico no debe inmediatamente perder sus propiedades de resistencia durante el uso, o sea, cuando justamente ha entrado brevemente en contacto con la humedad del excremento.

Un resumen general de la producción de material fibroso y de papel, se encuentra en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" publicada por VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991 (5ª edición), Vol. A18, "Paper and Pulp", página 545 a 691.

Para describir las propiedades de resistencia del papel, el arte previo a menudo hace una distinción entre "la resistencia en seco" del papel, "resistencia inicial en húmedo", y resistencia en húmedo "temporal" y "permanente". Esto también tiene aplicación para el papel tisú y los productos tisú.

La resistencia en seco es generalmente determinada de una manera similar al caso del papel, generalmente basada en la DIN EN ISO 1924-2, Papel y Cartón, Determinación de propiedades bajo una carga de tensión. Parte 2; Método a una tasa constante de elongación, Abril de 1995, (ISO 1924-2; 1994). En el caso del papel tisú y de los productos tisú, los ensayos son realizadas sobre la base de la DIN EN 12625-4, Papel tisú y Productos tisú - Parte 4: Determinación de la resistencia relativa a la rotura a lo ancho, elongación al momento de la rotura, y la absorción de energía de extensión, Enero de 1999.

El término "resistencia inicial en húmedo" fue originalmente utilizado solamente para caracterizar las pulpas para la producción del papel, como la pulpa de astilla de madera cruda, que más tarde fue extendida a la pulpa química. La resistencia inicial en húmedo es calculada en una tira de ensayo de 100 g/m², producida en el dispositivo Rapid Köthen de conformidad con el Código alemán *Zeilcheming* Code de la Práctica VI/6.

De modo semejante, el índice de resistencia inicial a

la extensión en húmedo, comportamiento de la resistencia inicial a la extensión en húmedo y el índice de la absorción inicial de la energía de resistencia en húmedo de una hoja de papel de laboratorio prensada en húmedo, se calculan de conformidad con SCAN M 11 y SCAN M 12, con la diferencia que en estos ejemplos, las tiras de ensayo de las hojas de papel de laboratorio obtenidas, son examinadas según los métodos normales de ensayo de resistencia, por medio de una máquina electrónica de ensayo de tensión, sin necesidad de equipamiento de ensayo especializado (ver Werner Franke (editor), " *Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff*, Vol 3, *Physicalisch-technologische Prüfung der Papierfaserstoffe*, pp. 86-87, Springer-Verlag, ISBN 3-540-55896-9).

La resistencia inicial en húmedo originalmente caracterizaba la resistencia después de la formación de la hoja de papel, y particularmente se refiere a la resistencia de la trama del papel formada inicialmente húmeda, en el instante de la primera transferencia libre, por ejemplo, de la sección de separación a la subsiguiente sección de prensado.

El arte previo más reciente define la resistencia inicial en húmedo más ampliamente que el arte previo anterior. Esta definición esencialmente actúa como un parámetro para caracterizar el comportamiento de la resistencia de productos de papel rehumedecido, de productos de papel, del papel tisú y de productos de tisú. Está establecida como la resistencia a la tensión del papel remojado en un período específico de tiempo.

De este modo, los documentos WO 97/36052 y US 5.760.212 ciertamente definen la resistencia inicial en húmedo por medio de la determinación de la resistencia en húmedo normal utilizada en técnicas de medición comparables. Pero la aquí llamada resistencia inicial en húmedo corresponde a la resistencia en húmedo de

una muestra (tira de ensayo) de una hoja de papel de ensayo, que exhibe un peso base predeterminado y producida bajo condiciones estándar, calculada -después de remojar previamente la tira de ensayo- utilizando un dispositivo estándar de ensayo extensible bajo las condiciones experimentales estándar.

Además de la resistencia inicial en húmedo, los documentos antes mencionados introducen y utilizan los términos resistencia en húmedo "temporales" y "permanente" como otros criterios para evaluar la resistencia de un producto, después de que ha sido remojado (resistencia en húmedo) y por lo tanto como criterios para su utilización en la práctica diaria (por ejemplo las propiedades del papel higiénico para disolverse después de que ha sido utilizado, para evitar que los drenajes se tapen). La duración del remojo y la disminución de la resistencia en húmedo con el paso del tiempo, son utilizadas en estos documentos como criterios para diferenciar entre resistencia en húmedo inicial, temporal y permanente.

En estos documentos, una velocidad de disminución es matemáticamente determinada sobre la base de valores medidos, como un criterio para la evaluación de la resistencia en húmedo temporal, en que la diferencia de la así llamada resistencia en húmedo inicial es establecida como la resistencia en húmedo después de 5 segundos de duración del remojo, y la resistencia en húmedo después de 30 minutos duración de remojo, para muestras que en cierta forma, fueron pre-tratadas, por ejemplo, por la adición de un agente de resistencia en húmedo o por la modificación del material fibroso para aumentar la resistencia en húmedo. La diferencia con las correspondientes mediciones para muestras no tratadas, se calcula de la misma forma. La diferencia de las resistencias de las muestras tratadas es entonces colocada en

proporción a la diferencia de las resistencias de las muestras no tratadas y expresada en porcentaje.

En términos simples, esto quiere decir que la resistencia temporal en húmedo debería estar definida como la caída en la resistencia de una hoja de papel o papel tisú o de un producto de tisú; después de remojar el papel, el papel tisú o el producto tisú después del término de un intervalo de la acción de humedecer (remojo) a ser especificado por definición, esta caída puede ser determinada en términos de la tecnología de las mediciones, por medio de un método de ensayo estándar. En contraste, la resistencia permanente en húmedo debería estar definida como la mantención de la resistencia aun después de que la humedad haya ejercido su influencia, por un tiempo suficientemente largo después del remojo, por ejemplo después de 30 minutos.

Lo mismo se aplica a los no tejidos y a los productos realizados de lo mismo.

Al momento de comprobar experimentalmente la presente invención, un enfoque similar fue adoptado en principio, aún cuando las normas nacionales, europeas o internacionales existentes, fueron seguidas en todo lo posible para el cálculo y la descripción de los resultados, y las comparaciones entre muestras tratadas y no tratadas fueron hechas sólo sobre la base de una resistencia (en húmedo) a la extensión, que también se designa como resistencia inicial en húmedo.

Las definiciones adicionales para los parámetros adecuados, por ejemplo una definición más amplia de la resistencia inicial en húmedo, son derivadas de lo anterior para describir los resultados sobre un incremento en la resistencia (en húmedo) exhibida por los materiales, productos, productos intermedios y materiales crudos fibrosos modificados según la invención (obte-

23

nidos por ejemplo, utilizando los métodos de la presente invención); estas definiciones serán descritas a continuación ya sea con relación a los métodos de ensayo adoptados o serán incluidas como referencia a las normas correspondientes. La correspondiente metodología aparece bajo la sección "Métodos de ensayo", antes de los ejemplos de la presente invención.

Un papel de un material fibroso que contiene celulosa no tratada, usualmente pierde 95% a 97% de su resistencia en seco cuando se satura con agua, por lo que normalmente no puede ser utilizado en el estado húmedo o remojado. Esto se debe a que el papel y/o los productos del papel, dentro de una extensión, desarrollan una resistencia en seco como resultado de enlaces de hidrógeno inter fibra. Si el papel es humedecido, entonces el agua rompe los enlaces de hidrógeno y por consiguiente hace más pequeña la resistencia del papel.

Hay dos técnicas importantes para aumentar la resistencia en húmedo del papel, que ya se han utilizado durante algún tiempo. Una técnica previene que el agua alcance y rompa los enlaces de hidrógeno, por ejemplo, aplicando a las fibras un material repelente al agua. La segunda técnica es proveer al papel de aditivos o reactivos que promueven la formación de enlaces inter fibra durante la producción misma, por adición de esas sustancias.

Para aumentar la resistencia en húmedo según la segunda técnica, poli(etilén iminas), resinas de epiclorhidrina de poliamidas, condensados de urea o melamina y formaldehído, son por ejemplo utilizados como agentes de resistencia en húmedo. El uso de tales resinas sintéticas produce como resultado una resistencia permanente en húmedo. Por otra parte, sin embargo, la realzada resistencia en húmedo también puede ser lograda por la adición

de almidones solubles en agua, o de derivados de almidón. Este efecto es, no obstante, sólo temporal y disminuye tan pronto como los derivados de almidón se disuelven. Con la excepción de los aditivos anteriormente mencionados, los derivados solubles de celulosa modificada son utilizados como agentes de resistencia en húmedo. De este modo, por ejemplo, la adición de carboximetil celulosa es usual como un aditivo, además de las resinas anteriormente mencionadas de epíclorhidrina de poliamida.

Para unir fibras de celulosa conjuntamente, según la segunda técnica, aumentando por consiguiente la resistencia, la US-5 873 979 describe la reacción de las funciones hidroxilo de la celulosa con un ácido C_2-C_9 dicarboxílico.

Un tratamiento similar se logra con el entrecruzamiento de las funciones hidroxilo de la celulosa, mediante átomos metálicos. Esto es señalado por ejemplo, por la GB-1 385 895 en relación con un método para aumentar la resistencia de materiales fibrosos que contienen celulosa, por la adición de compuestos de zirconio. En la JP-A-63-211399 se describe la adición de un compuesto de zirconio a una suspensión de fibras de zirconio y de fibras de celulosa, en el caso de la fabricación de papel húmedo. El pliego resultante de papel de zirconio es suave y es manejable como material para empaquetar. Según la JP-A-6-17399, un compuesto de zirconio (preferentemente el carbonato de amonio zirconio (AZC)) se agrega a una suspensión de pulpa para reducir la adhesión de los componentes viscosos que la acompañan, a la máquina del papel y para mejorar su operación, así como para producir micro proyecciones en la superficie del papel base, mejorando por consiguiente las propiedades de impresión por fotograbado sin aminorar la resistencia de la intercapa. Las SU-A-1 268 649 y SU-A-1 268 648 presentan un agente de entrecruzamiento basado en un

25

polímero soluble en agua, que contiene hidroxilos, por ejemplo almidón o carboximetilcelulosa, y una sal de zirconio soluble en agua que, en combinación con un tratamiento en base a poliacrilamida, aumenta la resistencia mecánica del papel. La US-4 647 505 introduce el tratamiento de las fibras de celulosa, por ejemplo la pulpa química de madera, con compuestos de titanio y/o de zirconio para aumentar su adaptación como un agente fortificante en productos de cemento.

Las técnicas modificadas para aumentar la resistencia del papel en el estado húmedo, son descritas en las siguientes solicitudes presentadas para la Compañía Procter and Gamble: WO 97/36051, WO 97/36053, WO 97/36037, WO 97/36054, y WO 97/36052.

El documento WO 97/36051 describe un papel que presenta una resistencia en húmedo temporal, el cuál es obtenido conectando un polímero polihidroxilado (por ejemplo la celulosa) a un ácido 1,2-di-substituido alquén-carboxílico, seguido por un rompimiento oxidativo del doble enlace del ácido alquencarboxílico para generar funciones aldehidos y posterior entrecruzamiento de los grupos hidroxilos del polímero polihidroxilado, con las funciones aldehido.

La WO 97/36053 describe un producto de papel que exhibe una resistencia en húmedo temporal y que comprende (a) fibras de celulosa y (b) un ligante que tiene (b-i) un polímero plialdehídico y (b-ii) un polisacárido soluble en agua con grupos cis-OH.

La WO 97/36037 describe las fibras de celulosa modificadas a aldehidos, en las cuales se basa el producto de papel según la WO 97/36051.

La WO 97/36054 revela un compuesto que otorga resistencia en húmedo temporal a productos de papel y que comprende el producto de oxidación por ozono (que contiene grupos aldehidos)

de un polisacárido en el cual los grupos OH en al menos una unidad recurrente del polisacárido, son grupos OH en posición cis. Este documento también describe un producto de papel que comprende fibras de celulosa en combinación con compuesto citado anteriormente, y un método para producir los compuestos del producto de papel.

El documento WO 97/36052 describe un producto de papel que exhibe una resistencia en húmedo inicial y que comprende

(a) fibras de celulosa que tiene grupos aldehído libres que se originan de fibras de celulosa que incluyen un polisacárido (preferentemente galactosa y/o manosa), en el cual los grupos OH de al menos una parte de las unidades recurrentes, son grupos OH en la posición cis, en combinación con

(b) un polímero soluble en agua que tiene grupos funcionales que pueden reaccionar con los grupos aldehído.

Puesto que la celulosa exhibe grupos OH en posición trans, la porción hemicelulosa de las pulpas que tienen una alta proporción de hemicelulosa, debe ser oxidada y el producto de oxidación utilizado como un "agente de unión". Las hemicelulosas son derivadas de (poli)sacáridos con los grupos OH en posición cis (por ejemplo la galactosa, manosa) que puede ser rápidamente oxidada a grupos aldehído los que, entonces, pueden formar enlaces (hemi)acetales de conformidad con lo que describe este documento, en que esos enlaces mantienen el producto papel unido.

Las cinco solicitudes anteriormente mencionadas expresan la suposición que la resistencia en húmedo temporal lograda, es atribuible a la formación de enlaces (hemi)acetales entre los grupos hidroxilo de la celulosa y las funciones aldehído generadas, que otorgan una resistencia más alta en los productos, que solo puentes hidrógeno, pero que se rompen relativamente rápido

27
al contacto con agua.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El objetivo de la presente invención es por consiguiente

- hacer disponible un material fibroso que contiene celulosa que también puede resultar en (productos) papel/no tejido sin uso de aditivos y que exhiben parámetros de resistencia adecuados;

- y hacer disponible el proceso de producción para este material fibroso, o para los productos de papel/no tejido y papel/ papel tisú /no tejido.

Este propósito es solucionado mediante una celulosa entrecruzable, que contiene un material fibroso en el cual las funciones OH en C(6) de la unidad de glucosa de la celulosa, están oxidadas a grupos aldehído y/o carboxilo que pueden entrecruzarse con un metal seleccionado de metales de transición de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, cinc y aluminio. ((Según la nueva nomenclatura IUPAC, grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa se refieren como el grupo 4 (Ti, Zr, Hf), el 5 (V, Nb, Ta), el 6 (Cr, Mo, W), el 7 (Mn, Tc, Re), y 8-10 (Fe, Ru, Os; Co, Rh, Ir; Ni, Pd, Pt), respectivamente).

La presente invención también guarda relación con un papel/tisú papel/no tejido, por lo que dentro de los objetivos la presente invención, el papel tisú forma una modalidad particularmente preferida del papel, que contiene el material fibroso entrecruzado; igualmente, la invención guarda relación con un producto de papel/no tejido, particularmente un producto tisú, compuesto de al menos un pliego de papel/no tejido según la presente invención. Cada pliego puede comprender una o más capas que in-

28

cluyen el material fibroso según la presente invención.

Finalmente, el tema del material de la presente invención está también constituido por los métodos para producir el material fibroso, el papel/no tejido y el producto de papel/no tejido.

MATERIAL FIBROSO QUE CONTIENE CELULOSA ENTRECruzADA

En la celulosa que contiene material fibroso según la presente invención, los grupos hidroxilo en C(6) de las unidades de glucosa de la celulosa, son oxidados a grupos aldehidos y/o carboxílicos y pueden ser entrecruzados con un metal seleccionado de los metales de transición de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, cinc y aluminio.

Esto no excluye el hecho que el metal también entrecruce funciones OH de la celulosa. De conformidad con la presente invención, no se descarta que fuera de los grupos aldehidos y/o carboxílicos en C(6), otras funciones oxidadas estén presentes en la celulosa.

La celulosa es definida aquí como la porción fibrosa de cadena larga (la porción R_{10}) insoluble en NaOH al 10% (% en peso) y la cuál ya es conocida en la literatura antigua como α -celulosa (para determinar al valor de R_{10} , ver el Método ASTM D1695, Libro Anual de normas ASTM, Sección 15, Vol. 15,04, Sociedad americana para Ensayos y Materiales, Filadelfia 1983 y "Cellulose Chemistry and its Applications", editado por T.P.Nevell y S.H. Zeronian, Ellis Harwood Pub., West Sussex, England 1985, p.16 y siguientes).

La porción de celulosa (valor R_{10}) es preferentemente al menos 50%, particularmente al menos 85%, relativo al peso total del material fibroso secado en horno (El término "secado en hor-

no" se refiera a la determinación del contenido seco de los materiales fibrosos/muestras de pulpa, que corresponde a DIN EN 20638). Una mayor preferencia es asignada a los valores de al menos 90%, particularmente de al menos 95%.

La celulosa está presente en las células, particularmente de las plantas lignificadas, en una proporción de hasta 50% de la masa, mientras que las hemicelulosas y la lignina dan cuenta del 50% remanente de la masa de la planta lignificada, dependiendo en gran proporción de la variedad particular (ver Dietrich Fengel y Gerd Wegener, *Chemistry, Wood, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter (1984)).

Las pulpas que pueden ser utilizadas con el objetivo de lograr oxidaciones/entrecruzamientos de acuerdo a la presente invención, no están sujetas a ninguna restricción específica respecto al grado de polimerización (DP) de las moléculas de glucosa en la celulosa, de la capa de la pared de la célula de la planta de la cual la se origina celulosa, del tipo de célula de la planta de la cual la se origina celulosa, etcétera, existiendo diferencias específicas respecto del origen en cada caso. Puesto que la estructura de la pared de la célula de la planta es no homogénea, y que esta no homogeneidad exhibe características distintas de laminado (textura), las capas individuales de la pared de la célula pueden ser claramente distinguidas entre sí. Una distinción también puede hacerse acerca del tipo de célula de la planta. Además de traqueidos o traqueidos fibrosos, las células vasculares o las fibras libriformes o las células parenquimatosas, entre otras cosas, también existen en los materiales fibrosos de celulosa. Hay también diferencias considerables respecto de la acodadura en las diversas células de la planta.

La celulosa en el material fibroso que contiene celulo-

sa, preferentemente, tiene un número de peso molecular promedio desde 3.000 a 1 millón g/mol, y particularmente desde 3000 a 10.000 g/mol.

Un rasgo esencial de la presente invención es que la celulosa misma, y no las porciones que acompañan a los materiales fibrosos que contienen la celulosa (por ejemplo la hemicelulosa en la pulpa), presenta grupos aldehidos y/o carboxilos.

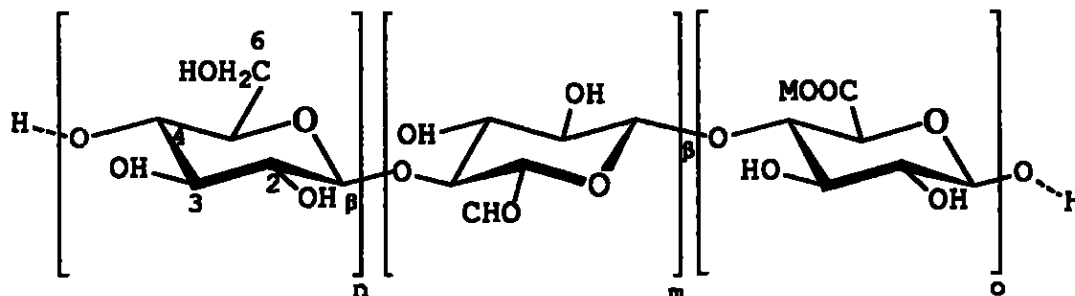
La sección transversal de las células de la planta que forman el material fibroso según la presente invención, y la razón entre la pared y el lumen puede fluctuar dentro de amplios límites, debido a la morfología de la planta. Esto es causado por el hecho que es posible distinguir entre diferentes células dentro de una planta (ver a Dietrich Fengel y Gerd Wegener; Wood, Walter de Gruyter (1984), p. 12, Tabla 2-2).

En caso de las gimnospermas y la mayor parte de las angiospermas, esto se debe a la formación de madera primaveral y de madera tardía y la formación de madera de reacción. La formación de madera de reacción ocurre en el lado de la presión en el caso de las angiospermas, mientras que ésta es establecida en el lado extensible en el caso de las gimnospermas. Es típico que en el caso de la madera de reacción, la razón entre madera y lumen comparada a otras células de la planta, es bastante grande, o sea el diámetro de lumen remanente de estas células es muy pequeño.

Además, como fue citado antes, es posible diferenciar dentro de la pared de la célula de la planta, respecto de acodar. En una ampliación considerable, esta acodadura puede ser identificada aun con luz visible (ver Dietrich Fengel y Gerd Wegener; Wood, Walter de Gruyter (1984), pág. 13, Figuras 2-12b; pág. 15, Figuras 2-14).

El material fibroso según la presente invención, está

caracterizado por grupos aldehidos y/o carboxilos en C(6) de la unidad de glucosa de la celulosa. Una cadena de celulosa que es solamente oxidada en C(6) es descrita por la siguiente fórmula:



dónde las unidades representadas pueden estar estadísticamente distribuidas sobre la cadena, M es hidrógeno o un catión, y n , m y o pueden ser 0 o un entero ≥ 1 , con la condición que m y/o o no sean 0.

El contenido total de grupos aldehidos y/o carboxilos en C(6) es preferentemente más de 50 o más de 100 $\mu\text{mol/g}$ de peso seco (secado en horno) de material fibroso, particularmente más de 150 $\mu\text{mol/g}$. Aun una mayor preferencia es otorgada a los valores de más que 200 $\mu\text{mol/g}$, particularmente más de 250 $\mu\text{mol/g}$.

El contenido de grupos oxidados en el material fibroso según la presente invención, es analíticamente determinado como se explica en los ejemplos.

El metal entrecruzado en el material fibroso según la presente invención, es seleccionado de los metales de transición del grupo IVa, Va, VIa, VIIa, VIIIa, cinc y aluminio. Es preferible uno no tóxico e incoloro. El uso de zirconio o aluminio es preferido.

PAPEL/TISU PAPEL/NO TEJIDO SEGUN LA PRESENTE INVENCION

La introducción de la descripción es necesaria para la

32

definición de los términos "papel", "papel tisú" y de "no tejido". Debería ser mencionado que el término "tisú" incluye material con crepado externo y/o interno, este último es obtenible (en húmedo) por técnicas de transferencia rápida.

El papel/tisú papel/no tejido según la presente invención, comprende el material fibroso según la presente invención. Otras fibras pueden ser opcionalmente añadidas en cantidades de preferentemente hasta 95% en peso, relativo al peso total (secado en horno) del papel/tisú papel/no tejido.

Aun si fuera posible, según la presente invención, lograr un incremento en la resistencia sin agentes de resistencia en húmedo, la adición de agentes de resistencia en húmedo puede ser apropiada en los casos individuales para lograr una mejora adicional en las propiedades de resistencia (contenido máximo preferido: 20% en peso, relativo al peso total de papel/tisú papel/no tejido secado en horno). Ejemplos de agentes de resistencia en húmedo adecuados son: Carboximetilcelulosa, PAE (resina de amido-epiclorhidrina de poliamina), poliacrilamida, resinas de urea-formaldehído y prepolímeros de los mismos, resinas de melamina-formaldehído y prepolímeros de los mismos, así como resinas de fenol-formaldehído y los prepolímeros de los mismos.

El papel/no tejido según la presente invención, es preferentemente un papel higiénico, particularmente un papel tisú. Preferentemente, tiene un peso base de hasta 225 g/m². En caso de un papel tisú (de un pliego), el peso base es usualmente al menos 8 g/m², preferentemente 10 a 60 g/m², con una mayor preferencia entre 13 y 40 g/m², particularmente entre 15 a 30 g/m².

El término "papel/no tejido", o "papel tisú", es utilizado aquí para productos planos que tienen un pliego compuesto de al menos una capa, este pliego tiene una porción preferentemente

de al menos 10% de material fibroso según la presente invención, con una preferencia más alta para al menos 20%, más preferencia para al menos 30%, aun más preferencia adicional para al menos 50%, y la preferencia máxima para al menos 70% de este material fibroso. El pliego, sin embargo, puede comprender una pluralidad de capas, preferentemente de 1-10 capas dependiendo del proceso de producción. (El término "producto de papel/no tejido" explicado en la siguiente sección, sirve para los productos planos (terminados) que tienen uno o más pliegos. Cada pliego comprende al menos una capa; cada capa puede diferir en términos de su composición material). El término "capas" se refiere a un cambio en las propiedades físicas y/o químicas perpendicular al plano de la capa, causado por ejemplo por el uso de diferente material crudo fibroso por capa, como puede suceder en la alimentación sistemática de fibra en el contenedor de la máquina del papel. Contenedores de máquinas para papel o tisú, usualmente, tienen contenedores de una, dos o tres capas, permitiendo así una acodadura muy sistemática dentro del pliego, que conduce a una mejora en las propiedades mecánicas. Las fibras son unidas conjuntamente dentro de la capa y entre las capas por puentes de hidrógeno y/o enlaces covalentes y/o otras fuerzas químicas y físicas concebibles, de modo que la separación no destructiva de las capas ya no es posible, o bien solo posible con dificultad. El término "pliego", por otra parte, describe el producto de material fibroso plano que comprende una o más capas, como es normalmente obtenido en la máquina del papel, particularmente en la máquina del papel tisú, o cuando se obtiene como una trama continua durante la producción no tejida. En caso de un producto de material fibroso plano, que comprende una pluralidad de pliegos, estos pliegos son usualmente puestos juntos después de secar la trama. El término "pliegos" es

por consiguiente empleado si la separación es fácilmente posible (por ejemplo, la mayoría de los pañuelos de papel de multi-pliego pueden separarse en pliegos individuales como resultado del intento de apartarlos).

El papel/no tejido (particularmente el papel tisú) según la presente invención, exhibe los siguientes parámetros de resistencia en que cada uno se refiere a las mediciones en un "pliego".

Por aquellas razones explicadas al principio, la longitud de la rotura en húmedo del papel/tisú papel/no tejido según la presente invención, es menor que la longitud de la rotura en seco. La longitud de la rotura en húmedo es preferentemente más de 90 m, mayor preferencia cuando es más de 470 m, particularmente más de 750 m. La longitud de rotura en húmedo corresponde al largo (teórico) de una trama húmeda de papel a la cual la trama se desgarraría por su propio peso.

El papel, según la presente invención, tiene una resistencia extensible (la resistencia relativa a la rotura a lo ancho) en el estado en seco, de preferentemente más que 20 N/15 mm, mayor preferencia cuando es más que 25 N/15 mm y mayor preferencia es asignada para 50 a 70 N/15 mm.

El papel según la presente invención, tiene una resistencia extensible (la resistencia relativa a la rotura a lo ancho) en el estado en húmedo de preferentemente más que 1,25 N/15 mm, mayor preferencia cuando es más que 5 N/15 mm y la mayor preferencia para 9 a 15 N/15 mm.

Los valores para la longitud de rotura en húmedo y la resistencia extensible (en húmedo, en seco) se refieren a la técnica de medición descrita en los ejemplos.

Los valores de resistencia extensibles alcanzados pue-

den variar, por ejemplo, de conformidad con el producto de partida seleccionado (la pulpa), del peso base del papel/tisú papel/no tejido, del tipo y cantidad del agente oxidante y de las condiciones de oxidación. En cada caso, sin embargo, la invención hace posible incrementar la resistencia en húmedo absoluta y relativa, comparada con el material fibroso de celulosa no tratado, particularmente la pulpa. La resistencia en húmedo relativa es el cociente entre la resistencia extensible en húmedo y la resistencia extensible en seco, e indica la extensión a la cual un papel/papel tisú o un producto de papel/producto tisú, mantiene su resistencia después de ser mojado con agua. La presente invención hace posible lograr papeles con resistencias relativas en húmedo de preferentemente al menos 5%, particularmente más de 12%. Aun mayor preferencia es asignada para valores de más que 20% o más que 40%.

Sin tratamiento mecánico previo (de batimiento), el WRV (el valor de retención de agua) del material fibroso de lignocelulosa utilizado para producir el papel, preferentemente, equivale 50-250%, particularmente a 100-160%. El WRV se calculó como se indica en los ejemplos.

PRODUCTO PAPEL/TISU PAPEL/NO TEJIDO SEGUN LA PRESENTE INVENCION

El producto papel/tisú papel/no tejido según la presente invención, comprende al menos un pliego de papel/tisú papel/no tejido según la presente invención. Es preferentemente un producto de papel higiénico, particularmente un producto tisú. Los productos tisú contienen uno o más pliegos, preferentemente de 1-10 pliegos, mayor preferencia cuando es de 2 a 6, particularmente de 2 a 4 pliegos.

El producto tisú es preferentemente:

- un paño de limpieza, por ejemplo un paño de papel de enjuague, un paño de limpieza de parabrisa, un paño de limpieza para aplicaciones industriales, una toalla o un paño de limpieza para uso doméstico, por ejemplo, el papel de cocina;
- un producto sanitario, por ejemplo papel higiénico (también húmedo);
- un pañuelo de papel (también húmedo);
- una toalla doméstica, por ejemplo toallas de cocina;
- una toalla;
- un tisú para uso facial, por ejemplo un tisú de extracción de maquillaje (facial) o un tisú cosmético,
- una servilleta,
- ropa de cama;
- una prenda, por ejemplo ropa desechable para hospital o para personal de cocina.

El papel higiénico, el pañuelo de papel y los tisú cosméticos pueden ser refinados mediante lociones, por ejemplo por la aplicación de lociones que contienen agentes que realzan la suavidad y/o el cuidado de la piel, u otros ingredientes cosméticos activos.

El producto papel/tisú papel/no tejido según la presente invención, particularmente el producto tisú, puede existir como una hoja de papel, una sola hoja o como un rollo, opcionalmente dividido en hojas. Puede estar doblado o desdoblado, estampado o no estampado, impreso o no impreso, perforado o no perforado y/o pudo haber experimentado terminaciones, por ejemplo, por la aplicación de lociones.

En el caso de productos de un solo pliego, las propiedades mecánicas del producto papel/tisú producto/no tejido co-

37

rresponden a los valores antes indicados. Los valores de la resistencia aumentan en la medida que el número de capas aumenta.

El producto papel/tisú producto/no tejido según la presente invención, preferentemente tiene los pesos base anteriormente dichos en el caso de simplemente un pliego. Si hay varios pliegos, entonces el peso base correspondientemente aumenta con el número de pliegos.

METODO PARA PRODUCIR FIBRAS, PAPEL/TISU PAPEL/NO TEJIDO Y EL PRODUCTO DE PAPEL/TISU PAPEL/NO TEJIDO

La producción del material fibroso según la presente invención y el producto obtenible de lo mismo, implica

(A) la oxidación de la función OH en el C(6) de la glucosa de la celulosa en el material fibroso que contiene celulosa, a grupos aldehidos y/o carboxilos, y

(B) entrecruzamiento del material fibroso oxidado con el agente de entrecruzamiento que contiene el metal seleccionado entre los metales de transición del grupo IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, cinc y aluminio.

La densidad de la pulpa de las fibras utilizadas para la oxidación, usualmente equivale a 0,05 a 30%, particularmente desde 0,05 a 5%, expresado como peso seco de las fibras (secado en horno) por peso del medio. El medio oxidante es preferentemente acuoso; otro medio oxidante, por ejemplo combinaciones de agua y un solvente miscible en agua, por ejemplo alcohol, también es utilizable, sin embargo, pueden ser utilizados siempre que el solvente miscible con agua no sea atacado por el agente oxidante.

La cantidad de agente oxidante es preferentemente entre 0,005 a 70% en peso, particularmente desde 0,05 a 50% en peso,

mayor preferencia cuando es entre 0,05 a 30% en peso, particularmente 0,05 a 15% en peso, relativo al peso seco (secado en horno) del material fibroso.

Dependiendo del agente oxidante en uso, la oxidación es preferentemente realizada a una temperatura de 1°C a 120°C, particularmente de 1 a 50°C. El tiempo de reacción preferentemente equivale de 5 min a 15 horas, particularmente 30 min a 7 horas.

Una combinación de condiciones de reacción (concentración, pH, temperatura, duración de la reacción etc.) las cuales no resultan en la destrucción de la estructura fibrosa son preferentemente seleccionadas. Los ejemplos individuales de la combinación de tales condiciones serán explicadas más abajo, con los agentes oxidantes correspondientes.

La oxidación del material de partida, puede ser efectuada con cualquier agente oxidante, que oxide las funciones OH en el C (6) de la unidad de glucosa de la celulosa (por la simplicidad, precisamente se referirá a "C(6)" a partir de ahora) grupos aldehidos y/o carboxilos. Los agentes oxidantes adecuados son por ejemplo ozono, peryodato, tetróxido de dinitrógeno (N_2O_4) dimetil sulfóxido/anhídrido acético, oxígeno gaseoso, hipoclorito, hipobromito, ácido crómico y cromatos, ácido hipocloroso, ácido hipobromoso, ácido hipoyodoso, perácidos, peróxidos (por ejemplo el peróxido de hidrógeno), persulfatos, perboratos, perfosfatos, peryodatos, compuestos de metal oxidante, compuestos de nitroxilo, particularmente los así llamados sistemas oxidantes TEMPO, y las combinaciones adecuadas de los mismos, siendo preferidos los agentes oxidantes libres de halógeno. En consecuencia, los agentes oxidantes que son típicamente utilizados para blanquear o deslignificar la pulpa son también adecuados, en tanto que, también estos agentes efectúan la oxidación en C (6).

Sorprendentemente, fue posible encontrar un aumento significativo en la resistencia en húmedo y en seco, que puede ser logrado por blanqueamiento, utilizando agentes blanqueadores oxidativos como ácido peracético y por la introducción asociada de grupos COOH- o CHO y el subsiguiente entrecruzamiento con un metal. El uso de un material fibroso así tratado que contiene lignocelulosa y/o celulosa, es particularmente adecuado para la producción de una forma plana de producto de material fibroso con propiedades de resistencia en húmedo, porque ningún otro aditivo debe utilizarse para aumentar la resistencia en húmedo, sin embargo esto no descarta la adición de por ejemplo PAE, CMC o poliacrilamidas. Las pulpas que exhiben una proporción alta de lignina, como una sustancia acompañante y tratada con ácido peracético, también exhiben un número suficientemente alto de grupos oxidados, a fin de que reaccionen con el entrecruzamiento metálico.

Debido a la oxidación con tetróxido de dinitrógeno, la celulosa funcionalizada-carboxilo C_6 , se forma como el principal producto y grupos dialdehídos $\text{C}(2,3)$, dicarboxilos $\text{C}(2,3)$, y dicetonas $\text{C}(2,3)$ son formados como un subproducto, por lo cuál además las formas de oxidación no están excluidas.

El tetróxido de dinitrógeno tiene la habilidad para reaccionar no sólo con los grupos hidroxilo, localizados en la superficie de la fibra de astilla de la madera y/o particularmente la fibra de la pulpa, sino que también penetra en el interior de la estructura de la fibra sin destruir la estructura fibrosa.

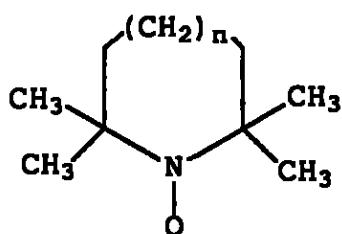
Sin embargo, La oxidación en la superficie de la fibra es preferida, lo cuál puede lograrse en los conductos de las fibras de la pulpa, reducida por compresión antes y/o durante la oxidación.

El hipoclorito sódico como un único agente oxidante, conduce a un contenido bajo de carboxilo bajo condiciones suavemente ácidas, y a resultados más altos en contenido de carboxilo en condiciones alcalinas, aunque las oxixelulosas obtenidas bajo las condiciones suavemente ácidas, tienden hacia una coloración amarilla y a la degradación.

Un compuesto orgánico nitroxilo, estéricamente aislado es preferentemente utilizado. Uno, particularmente dos grupos voluminosos en la posición α al NO es/son adecuados para aislar estéricamente el grupo NO, por ejemplo, opcionalmente el fenilo sustituido o un sustituyente alifático, que estén unidos al átomo de nitrógeno del NO por un átomo de C cuaternario, por ejemplo el ter-butilo. Dos sustituyentes, también pueden estar combinados en una unidad de alqueno, opcionalmente interrumpido por un heteroátomo (por ejemplo O, N) (para formar un anillo alifático o heterocíclico)

La oxidación con los compuestos de nitroxilo usualmente conduce, mediante la función aldehído, a la función carboxilo, la elección de un sistema oxidante y de las condiciones de oxidación, hacen posible controlar la reacción, tal como para aislar la etapa del aldehído. La proporción de grupos carboxilo usualmente aumenta, a medida que la duración de la reacción crece.

Los sistemas de oxidación preferidos pueden ser representados por la siguiente fórmula I



donde $n = 0$ o 1 y donde los grupos metilenos del anillo pueden tener uno o más substituyentes seleccionados de alquilo, alcoxi-
lo, arilo, ariloxilo, amino, amido (por ejemplo acetamido, 2-
bromacetamido y 2-yodacetamido), oxo, ciano, hidroxilo, carboxi-
lo, fosfonooxilo, maleimido, isotiocianato, alquiloxilo, fluoro-
fosfiniloxilo (particularmente etoxifluorofosfiniloxilo), benzo-
iloxilo substituido o no substituido, por ejemplo 4 nitrobenzoilo-
xilo. Si $n = 1$ (o sea el anillo representa a una piperidina), es-
tos grupos preferentemente substituyen la posición 4' de la piperidina. El di-ter alquilo de nitroxilo también puede estar presente como parte de una estructura de polímero tal como $\{(\text{CH}_3)_2\text{-C-CH}_2\}_m\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{-C-NO-}\}_n$. El hidroxilo, amino y amido son preferidos entre estos substituyentes a causa de la estabilidad del compuesto nitroxilo bajo condiciones acídicas.

Un ejemplo de $n = 0$ es el PROXIL (2,2,5,5-tetrametilpirrolidin-N-oxilo).

Entre los compuestos de fórmula I, el caso de $n = 1$ es preferido. Esto conduce a los compuestos TEMPO opcionalmente substituidos (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidin-N-oxido), los cuales pueden oxidar selectivamente el grupo primario hidroxilo en el C(6) de la unidad de glucosa de la celulosa en los grupos aldehidos y/o carboxilos.

El compuesto nitro, puede ser utilizado estequiométricamente o en combinación con un agente oxidante primario capaz de regresar el compuesto nitroxilo, al estado oxidado después de su consumo (reducción) (una lista de condiciones de reacciones adecuadas y compuestos, se encuentra en A.E.J. De Nooy, Synthesis 1996, 1153-1174). El rango del pH de la reacción, generalmente varía entre 1 y 14; preferentemente 2 y 7, particularmente 3 y 6. La temperatura de reacción está preferentemente entre 5°C y 80°C.

El compuesto nitroxilo puede agregarse a una suspensión del material fibroso como un sólido (también como una sustancia pastosa) o como una solución (usualmente como una solución acuosa).

En el segundo caso (compuesto de nitroxilo + agente oxidante primario), preferentemente se agrega primero el compuesto de nitroxilo y entonces el agente oxidante primario. El agente oxidante puede agregarse todo a la vez o ser distribuido durante la duración de la reacción (por ejemplo agregándolo uniformemente en gotas). El agente oxidante primario (por ejemplo el ácido peracético, ozono, hipohalito, los compuestos de metal que contienen oxígeno) son preferentemente utilizados en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, particularmente de 0,5 a 7,5% en peso, con relación al peso seco (secado en horno) del material fibroso. La cantidad catalítica del compuesto nitroxilo es preferentemente de 0,05 a 15% en peso, peso relativo al peso seco (secado en horno) del material fibroso.

En caso de la reacción estequiométrica con el compuesto nitroxilo, este compuesto es utilizado en una cantidad de 0,005 a 70% en peso, particularmente 0,05 a 50% en peso, la mayor preferencia está dada de 0,05 a 30% en peso, particularmente de 0,05 a 15% en peso, relativo al peso seco (secado en horno) del material fibroso.

Una versión de realizar la oxidación con el compuesto nitroxilo de la fórmula I, está descrito en WO 95/07393 que describe la oxidación con una cantidad catalítica del compuesto nitroxilo y un hipohalito (por ejemplo NaOCl), como un agente oxidante primario en un medio acuoso de reacción a un pH entre 9 y 13. Bajo estas condiciones, el grupo hidroxilo primario de la celulosa, es oxidado mediante el grupo correspondiente aldehído en el grupo carboxilo.

Una versión preferida consiste en la oxidación con un perácido, un precursor o una sal de lo mismo, como un agente oxidante primario en presencia de una cantidad catalítica del compuesto nitroxilo (particularmente opcionalmente substituido TEMPO) y una cantidad catalítica de un haluro (por ejemplo NaBr), preferentemente en el rango de pH de 2 a 11, particularmente de 2,5 a 3,5. El haluro es preferentemente utilizado en una cantidad de 0,1 a 40, particularmente de 0,5 a 10% en mol relativo a los grupos hidroxilo. El compuesto nitroxilo es preferentemente utilizado en una cantidad de 0,1 a 2,5% en peso, relativo al peso seco (secado en horno) del material fibroso.

El perácido es preferentemente un ácido peralcánico, particularmente ácido peracético. Dependiendo de la duración de la reacción, esta modalidad de oxidación conduce a grupos aldehídos y/o carboxilos en el C(6) de la unidad de glucosa de la celulosa. Es, sin embargo, también posible realizar la oxidación simplemente utilizando el compuesto nitroxilo (particularmente el compuesto de la fórmula (I)) como un mediador y el perácido como un agente oxidante sin haluro, particularmente bromuro.

Otra versión preferida consiste en la combinación de una cantidad catalítica del compuesto nitroxilo (particularmente opcionalmente substituido TEMPO) y un compuesto adecuado, óxido de un metal de los metales de transición de los períodos Va a VIIIfa, en el estado de oxidación de al menos +3, por ejemplo los óxidos y iones que contienen oxígeno de manganeso, hierro, cromo, níquel, rutenio y vanadio, por ejemplo pentóxido de vanadio, óxido de hierro, óxido de cromo (IV), cromatos y particularmente el óxido de manganeso (IV) y las sales de ácido permangánico. La reacción es preferentemente conducida a un pH entre 2 y 8. El compuesto nitroxilo es preferentemente utilizado en una cantidad

de 0,1 a 2,5% en peso, relativo al peso seco (secado en horno) del material fibroso. La temperatura de reacción es preferentemente menor que 80°C, particularmente 30 a 60°C. Dependiendo de la duración de la reacción, esta modalidad de la oxidación conduce a grupos aldehidos y/o carboxilos en el C(6). En una versión preferida de esta modalidad, el paso de la oxidación primaria, o sea la oxidación de la celulosa por el compuesto nitroxilo, puede ser separado del paso de oxidación secundario, o sea oxidación de los compuestos nitroxilo reducidos por el compuesto de metal que contiene oxígeno. La oxidación del material fibroso que contiene celulosa (por ejemplo pulpa) puede por consiguiente ser realizada en un primer reactor, la descarga del primer reactor puede ser separada de las fibras oxidadas y puede introducirse en un segundo reactor donde es tratada con el compuesto insoluble o metal inmovilizado (por ejemplo un lecho de manganeso (IV)). Los compuestos de metal entonces pueden ser filtrados completamente y el filtrado conducido al primer reactor de una manera circulante. Tales métodos también pueden ser conducidos de una manera semi-continua o continua.

Otra versión preferida consiste en la oxidación de la celulosa con una cantidad catalítica del compuesto nitroxilo de la fórmula I, que es hidroxilo, amino- o amido-substituido (por ejemplo 4-hidroxil TEMPO) a un pH entre 1 y 7, particularmente 2 a 6. En esta versión, un hipohalito (por ejemplo NaOCl) u ozono es particularmente adecuado como un agente oxidante primario. El compuesto nitroxilo es preferentemente utilizado aquí en una cantidad de 0,05 a 15% en peso y el agente oxidante primario en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, cada uno relativo al peso seco (secado en horno) del material fibroso. La temperatura de reacción es preferentemente de 5 a 50°C. Dependiendo de la duración

de la reacción, esta modalidad de oxidación resulta en los grupos aldehidos y/o carboxilos en el C(6) de la unidad de glucosa de la celulosa. Un ácido libre de halógeno, tal como el ácido sulfúrico o el ácido toluen sulfónico, es particularmente adecuado para fijar el pH.

Finalmente, el compuesto nitroxilo también puede ser utilizado con oxidoreductasas (por ejemplo peroxidasa, por ejemplo HRPO (peroxidasa de rábano picante) u otras enzimas capaces de oxidación como agentes oxidantes primarios, a un pH adecuado para la enzima.

Los compuestos nitroxilo amino substituidos (por ejemplo 4-acetamido TEMPO) de la fórmula I anteriormente mencionada, son también particularmente adecuados para la oxidación estequiométrica a un pH entre 1 y 7, particularmente 2 a 6, particularmente 2 a 3. (En esta reacción los ácidos libres de halógeno como ácido sulfúrico o el ácido tolueno sulfónico, son particularmente adecuados para ajustar el pH.) En estas condiciones, el compuesto nitroxilo presente como un radical, se disproporciona en un ion oxamonio, que actúa como una especie oxidante y una hidroxilamina. Después de la reacción, la forma consumida (reducida) del compuesto nitroxilo puede ser regenerada con ozono u otro agente oxidante, preferentemente en un paso separado del proceso. Una ventaja importante de la versión de la oxidación discutida aquí, es la habilidad para utilizar la elección de una pulpa adecuada (TCF, ver las siguientes secciones) para dirigir el método completo de producción del papel/no tejido sin cualquier químico que contenga cloro.

Después del tratamiento con el agente/sistema oxidante, el material fibroso así tratado, puede utilizarse ya sea directamente o además diluido (diluido para las densidades de la pulpa

de 0,1 a 1% usual, durante la producción del papel en el contenedor). Es ventajoso, sin embargo, que el agente oxidante y cualquier substancia auxiliar oxidante opcionalmente utilizada (por ejemplo, catalizadores tales como el compuesto de nitroxilo) sean retirados de las fibras, lavando en un paso separado del proceso. Esto puede ocurrir utilizando cepillos de lavar, comunes en la producción de la pulpa en un lavado por desplazamiento o por dilución. Después de lavar, las fibras pueden ser espesadas a una densidad mayor de la pulpa o pueden prensarse por medio de aparatos usuales (por ejemplo filtros, filtros de lavado, filtros prensas u otros dispositivos de drenaje). Puede opcionalmente ser una ventaja, destruir el agente oxidante u oxidar substancias auxiliares por medios químicos antes de lavar las fibras. Por ejemplo, el exceso de hipoclorito puede ser destruido por la reacción con peróxido de hidrógeno o bisulfito sódico, y así prevenir que el hipoclorito alcance la etapa de lavado.

El entrecruzamiento de las fibras oxidadas con un metal, preferentemente ocurre después de la oxidación u opcionalmente después del tratamiento químico y/o etapa de lavado, para prevenir que el agente oxidante, oxide al agente de entrecruzamiento que contiene el metal en uso. Aunque el tratamiento con el agente de entrecruzamiento es posible, durante o justo después de la producción del material fibroso oxidado (por ejemplo mientras aún se encuentra en la pulpa de la planta), se prefiere que el entrecruzamiento pudiera ser realizado justo antes o durante o después de la producción del papel/tisú papel/no tejido (por ejemplo en la planta del papel tisú).

El metal del agente de entrecruzamiento resulta en un entrecruzado covalente, de los grupos aldehidos y/o carboxilos, que incrementan la resistencia del papel o no tejido realizado de

47

material fibroso. El metal también puede reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa y grupos carboxilo/aldehído contenidos en el material fibroso, tales grupos pueden estar presentes debido al pretratamiento (por ejemplo blanqueamiento, delignificación) del material fibroso. En caso del blanqueamiento de pulpas libre de cloro, los grupos carboxilos pueden ser producidos, particularmente cuando el ácido peracético o el ozono es utilizado como un agente blanqueador.

El agente de entrecruzamiento en uso, es preferentemente un compuesto de metal soluble en agua, particularmente una sal de metal soluble en agua. Si la intención es para entrecruzar con zirconio o iones de aluminio, son particularmente adecuados el carbonato de zirconio de amonio (AZC), acetato de zirconio o Al_2SO_4 . La adición de zirconio a las fibras oxidadas según la presente invención, tiene una influencia positiva en la resistencia en seco del papel/no tejido (productos) obtenido, el cuál se vuelve notable por ejemplo en la forma de una longitud mayor de rompimiento. El incremento logrado de la resistencia en seco es mayor que en el Zr entrecruzado de fibras no oxidadas. Ambos zirconio y aluminio también resultan en un aumento sustancial en el largo de la rotura, en el caso de papel/no tejido húmedo (productos), conduce a un incremento relativo de la resistencia en húmedo

Con respecto a una intermezcla homogénea, el agente de entrecruzamiento que contiene metal es preferentemente agregado en una forma disuelta, particularmente como una solución acuosa. El agente de entrecruzamiento es preferentemente utilizado en cantidades, en una proporción de metal (calculado como óxido de metal, por ejemplo ZrO_2 o Al_2O_3 / material fibroso entrecruzado por metal (secado en horno)) de al menos 0,2% en peso, mayor prefe-

rencia estará dada a más que 2% en peso, particularmente más que 5% en peso. Algunas veces una proporción de más que 15% en peso es inapropiada, sino conduce además a cualquier aumento de resistencia.

El entrecruzamiento es preferentemente realizado a temperaturas de 5 a 360°C, particularmente 5-99°C. Por consideraciones prácticas, cualquier temperatura ambiente es usualmente seleccionada, o el nivel de temperatura que está normalmente fijo en el proceso de producción del papel/no tejido (producto) por lo cual no es necesario descartar que el producto de material fibroso de forma plana esté brevemente sobrecalentado, como es usualmente el caso, al tratar la superficie del producto de material fibroso de forma plana con una corriente de gases que fluyen calientes.

Para explicar en más detalle las materias primas preferidas, utilizadas en el proceso de producción de fibra y los tiempos preferidos en los cuales la oxidación y el entrecruzamiento, es realizado durante la producción de papel/no tejidos, un proceso típico de producción para los productos papel/tisú papel/no tejido, primero serán discutidos más detenidamente. Este método está usualmente clasificado en pasos diferentes de procesos, por ejemplo para pulpas como un material de partida (lo mismo se aplica a materiales fibrosos):

1. la producción de la pulpa modificada por la oxidación, basada en pulpas crudas, que exhiben propiedades adaptadas a la producción de papel/tisú papel/no tejido, incluyendo el refinamiento de la pulpa común en el proceso de producción del papel;

2. procesamiento (incluyendo formación, o sea hoja de papel depositada y secada) de las pulpas modificadas para un papel/tisú papel/no tejido;

3. procesamiento de este papel/tisú papel/no tejido en un producto de papel producto/tisú producto/ no tejido.

Debido al ajuste de las propiedades de las pulpas recubiertas de madera, por medio de técnicas químicas normales para despulpar (por ejemplo el proceso kraft; el proceso del sulfito) en el paso 1, uno o más de los siguientes pasos son frecuentemente aplicados:

(1a) un paso para separar, fraccionar, clasificar lavar, flotar y/o limpiar (en un dispositivo que fracciona, un dispositivo de clasificación, un dispositivo lavador, una célula de flotación o un dispositivo hidrociclón u otro limpiador)

(1b) pasos para dispersar y espesar, en un dispositivo disgregante o por ejemplo un extrusor de cabeza de cedazo o una prensa de tornillo

(1c) disolver las fibras (despulpando) por descamación/fibración, por ejemplo en un despulpador o fibrizador, un aparato disgregante o un dispositivo para clasificar

(1d) modificación de la fibra en un refinador u otro tipo de unidad para batir o una bomba

(1e) pasos para almacenar, pasos para mezclar y diluir.

Si por ejemplo las fibras de residuo de algodón o algodón, son utilizadas como una materia prima para la producción de papel/tisú papel/no tejido, ningún otro paso es usualmente necesario para despulpar. Debido a la estructura morfológica, la celulosa ya existe en un estado abierto.

Las pulpas de partida en uso para la oxidación, pueden guardar relación con materiales fibrosos primarios (pulpas crudas) o con materiales fibrosos secundarios, por lo cuál un material fibroso secundario está definido como un material crudo fibroso recuperado, desde un proceso de reciclaje. Los materiales fibrosos primarios pueden relacionarse ambos a, una pulpa digerida químicamente y a una pulpa mecánica, tal como pulpa mecánica termorefinada (TMP) o pulpa mecánica quimiotermorefinada (CTMP).

Las fibras sintéticas que contienen celulosa también pueden ser utilizadas. La preferencia no obstante está dada para el uso de pulpa de material de planta, particularmente las plantas que forman madera. Fibras de madera blanda (usualmente originarias de coníferas, madera dura (usualmente originaria de árboles caducos) o de algodón, fibras de residuo de algodón pueden utilizarse por ejemplo. Las fibras de hierba de esparto (alfa), bagazo (paja de cereal, paja de arroz, bambú, cáñamo), fibra de basta de lana, lino y otras fuentes de fibras leñosas y celulósicas también pueden ser utilizadas como materias primas. La fuente de fibra correspondiente, es seleccionada según las propiedades deseadas del producto final, en una manera conocida en el arte. Por ejemplo, las fibras presentes en la madera blanda que son más cortas que aquellas de madera dura, le confieren al producto final una estabilidad mayor a causa de la proporción

51

mayor diámetro/longitud. Si la suavidad del producto es ser promovida, que es importante por ejemplo para el papel tisú, la madera de eucalipto es particularmente adecuada como una fuente de fibra.

Con respecto a la suavidad de los productos, el uso de pulpas crudas químicas es también preferido, por lo cuál es posible utilizar fibras completamente blanqueadas, parcialmente blanqueadas y sin blanquear. La pulpa cruda química adecuada según la presente invención incluye, entre otras cosas, pulpas sulfitadas, pulpas kraft (proceso de sulfato), pulpas de soda (cocimiento con hidróxido sódico), pulpa de alta presión calentadas con solventes orgánicos (por ejemplo Organosolv, Organocell, Acetosolv, Alcell) y pulpas de procesos modificados (por ejemplo, procesos ASAM, Stora o Sivola). Entre las pulpas kraft, es posible utilizar aquellas que fueron obtenidas en los sistemas de cocimiento continuo (MCC (cocimiento continuo modificado), EMCC (cocimiento continuo modificado extendido) e ITC (cocimiento isotérmico)). Los productos de procesos kraft discontinuos (por ejemplo RDH (desplazamiento rápido por calentamiento), Superbatch y Enerbatch) son también adecuados como productos de partida. Los procesos de sulfito incluyen, los procesos sulfito ácido-co/bisulfito, procesos de bisulfito, procesos (NSSC) "sulfito semi-químico neutro para despulpar" y procesos de sulfito alcalino, tales como los procesos en los cuales la adición de álcali acuoso, sulfito y/o antraquinona, en combinación con solventes orgánicos como metanol, fueron utilizados para el cocimiento, por ejemplo el así llamado proceso ASAM (sulfito alcalino antraquinona metanol). La diferencia principal entre los procesos de sulfito ácido y neutro o alcalino, es el de mayor grado de delignificación en procesos de cocimiento ácido (números de kappa me-

52

nores). El proceso NSSC provee pulpas semiquímicas que son ventajosamente desfibradas en fibrilación mecánica corriente abajo, antes de que sean utilizadas según la presente invención para el propósito de la oxidación. Las pulpas de sulfito y de kraft, difieren considerablemente en términos de sus propiedades de material fibroso. La resistencia de la fibra individual de pulpas sulfitadas, es usualmente muy inferior que aquellas de pulpas de kraft. El ancho medio del poro de las fibras hinchadas, es también mayor en pulpas sulfitadas, y la densidad de la pared de la célula es inferior comparada a las pulpas sulfatadas, lo que simultáneamente significa que el volumen de la pared de la célula es mayor en las pulpas sulfitadas. Por esta razón, hay también diferencias obvias respecto a la absorción de agua y el comportamiento de hinchamiento de los materiales fibrosos celulósicos, los cuales también deben ser tomados en consideración, al seleccionar la materia prima para la oxidación.

Antes de que una pulpa cruda sea oxidada en el proceso de acuerdo a la presente invención, también puede ser ventajoso permitir además la delignificación a ocurrir en un paso separado del proceso.

De este modo, por ejemplo, las pulpas que:

- fueron cocidas en técnicas de producción de la pulpa alcalina como el proceso kraft o el proceso ASAM
- fueron cocidas en técnicas de producción de la pulpa ácida, tales como el proceso ácido de bisulfito de magnesio, y/o
- se originan de procesos en los cuales, los solventes orgánicos como metanol (por ejemplo Organosolv, Organocell, Acetosolv, Alcell) fueron utilizados

debería experimentar un proceso blanqueador para lograr una eli-

minación más extensiva de lignina, después del proceso de cocimiento y obtener una pulpa completamente cocida.

En este proceso blanqueador, el cloro elemental o los químicos blanqueadores que contienen cloro, como dióxido de cloro (ClO_2) o hipoclorito (OCl^-) puede ser utilizados, aunque esto no es preferido por razones ecológicas y estratégicas de mercadeo. El blanqueamiento con oxígeno, peróxido de hidrógeno o el uso conjunto de oxígeno y peróxido de hidrógeno, sin mencionar ozono o un oxígeno/ozono y/o mezcla de aire/ozono/gas es por consiguiente particularmente adecuado. El blanqueamiento con ácido peracético es también adecuado como un agente blanqueador que contiene oxígeno, siendo irrelevante si es una cuestión de equilibrio del ácido peracético o de ácido peracético destilado. El ácido de Caro, también puede ser utilizado como un peróxido químico bajo las condiciones ácidas de pH con el propósito de blanquear. El evitar químicos de blanqueo que contienen cloro ECF (libre de cloro elemental) o TCF (libre de cloro total) producen pulpas que son preferidas según la presente invención. Además del agente blanqueador, los blanqueadores reductores como ditionito ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) o el ácido sulfónico de foramidina (FAS) pueden utilizarse para abrillantar el material fibroso. Debería ser mencionado aquí, que el uso de estos blanqueadores químicos, particularmente cuándo se utiliza ozono o el oxígeno ozonizado o una mezcla de ozono/aire, puede, en una extensión leve, también resultar, como una reacción lateral, la formación de grupos carboxilo y carbonilo en la cadena de celulosa. Esto no obstante sólo conduce a un incremento más pequeño en las propiedades de la resistencia estática, pero una mejora significativa respecto a la resistencia en húmedo no es usualmente observada.

Es también preferido que antes de la oxidación, la pul-

5+

pa química debiese experimentar un tratamiento superficial adicional (batido) que tiene un efecto favorable en las propiedades de la resistencia del producto obtenido papel/tisú papel/no tejido. Esto puede ser preferentemente logrado dentro del sistema de refinamiento de la pulpa en una máquina para papel, papel/tisú. En otra modalidad preferida, tal tratamiento superficial (batido) ocurre como parte de la producción de la pulpa, o sea mientras está todavía como pulpa en la planta. Un refinador es particularmente adecuado para este propósito. La fibrilación de la superficie ocurre durante el tratamiento mecánico de la suspensión pulpa/agua. Este tratamiento afecta las propiedades de la resistencia estática y dinámica. La fibrilabilidad de la fibra depende crucialmente de la capacidad de hinchamiento de la fibra. De esta manera, se sabe que debido a un contenido bajo de ácido poliurónico, las pulpas kraft producidas según el proceso del sulfato, son fácilmente menos batibles. Los efectos del batido en conformidad con, por ejemplo, la carga específica de borde, gasto total de energía etcétera, son discutidos en detalle por los siguientes autores; Lothar Göttching, *Stofftechnologie - Mechanische Faserbehandlung; Wochenblatt für Papierfabrikation* 23/24, (1998), 1194; M.L. Wild, *Festigkeitsentwicklung von Holz und Deinkstoff aus Zeitungsdruckpapier mit niedriger spezifischer Kantenbelastung; Wochenblatt für Papierfabrikation* 23/24, (1998), 1218. El blanqueamiento de materiales fibrosos que contienen lignocelulosa también afecta considerablemente sus resultados de molienda y batido.

(Jorma Lumiainen, *Refinermahlung von ECF-, TCF- UND chlorgebleichten Zellstoffen unter äquivalenten Bedingungen apr (Allgemeiner Papier Rundschau)*, 33 (1998), 768).

La fibrilación de las fibras durante el batido, ocurre

55

ya sea, por las mismas fibras o por las cuchillas refinadoras. Durante el batido, las fibras son sometidas a una variedad de cargas físicas. El cizallamiento axial y tangencial y las fuerzas compresivas, que actúan sobre la fibra juegan un papel particular con respecto a la fibra reformada. Esto conduce a un cambio en la morfología de la fibra. De este modo, la pared externa primaria es la primera en ser separada. El cambio asociado en la morfología de la fibra puede describirse como sigue:

- a) rompimiento abierto y remoción de la capa de la pared externa del material fibroso, designado como pared primaria;
- b) exposición de las fibrillas y la fibrilación fuera de las capas de la pared, designadas como S1 y S2;
- c) acortamiento parcial de la unidad total de la fibra o su producción aceptada sacando las fibrillas por cizallamiento.

El efecto batido es también determinado por la hemicelulosa, que influye en el batido, como un resultado de la estructura amorfa y su fácil capacidad de hinchamiento, un fenómeno conocido en la formación de no tejidos es el efecto así llamado Campbell, que describe cómo las fibrillas se vuelven más juntas durante la formación del no tejido. Tan pronto como mucha agua, es retirada desde el no tejido, que las fibrillas se vuelven más juntas y ocurre la capilaridad, ellas son presionadas conjuntamente como resultado de la presión capilar y forman puentes de hidrógeno (fuerzas secundarias de valencia) en el transcurso del secado. Las hemicelulosas con agua como un líquido polar, también pueden conducir a la formación de un gel que es la causa de que las fibras se aglutinen. Las influencias del ángulo de corte en las nervaduras y los surcos unidos a la unidad de batido, en relación al cambio en las características del material fibroso están descritas en *PTS research Report: G. Bar, Faserstoffoptimie-*

rung durch modifizierten Mahlprozess PTS-FB 19/98, edición 1, (1998).

Dependiendo del modo operativo del refinador, las fibras son acortadas (corte) o son fibriladas, lo cuál incluye la separación de las capas externas de la pared de la fibra, este último proceso aumenta sustancialmente la superficie y capacidad de enlazar las fibras. El modo operativo del refinador que acompaña la fibrilación, es por consiguiente preferido (para simplificar materias, este paso del proceso, también será designado como batido en lo que sigue. El batido es particularmente utilizado en el caso de pulpas químicas.

Se prefiere que ni la pulpa cruda, como se obtiene por ejemplo, de cualquier clase de proceso para despulpar, ni un material fibroso celulósico completamente libre de madera, debiera experimentar secado, antes de que sea llevado a la etapa en que se forma el papel/ papel tisú/no tejido. Esto hace posible realizar la oxidación de las fibras en un estado completamente hinchado. Siempre que la reacción de oxidación no haya ya ocurrido en una suficiente extensión durante el blanqueo, o la introducción de otros grupos sea deseable, es posible por lo tanto mantener la oxidación en el estado hinchado. De conformidad con el arte previo, la pulpa cruda o pulpa final, es usualmente llevada primero al estado de secado por aire, y no hasta antes de procesarla directamente a un producto papel/tisú papel/no tejido, es que se lleva al estado saturado de agua. De este modo, son obtenidas pulpas almacenables que no tienen que ser procesadas inmediatamente, después del proceso de producción. Debido al efecto conocido como secado por histéresis, sin embargo, el estado de hinchamiento que puede conseguirse antes de secar, ya no es más logrado cuando se rehumedece. Como consecuencia, la accesibilidad

57

de las fibras por el agente oxidante es disminuido. Si la pulpa no está consecuentemente secada en la modalidad especial arriba descrita de la presente invención, entonces la accesibilidad de las fibras por el agente oxidante es aumentada y una subida adicional en la resistencia en húmedo puede ser lograda.

Dependiendo del tipo de papel, la segunda sección del proceso (formación de papel/tisú papel/no tejido) puede incluir los pasos típicos de proceso de hacer hojas de papel, presionar, secar, dimensionar (en el caso de la producción de papel) y alisar.

Si el papel tisú debiese ser realizado, la sección del proceso 2 esencialmente comprende:

2a moldeado que incluye el contenedor y la porción de filtro,

2b la porción de secado (TAD (a través de secado por aire) o secamiento convencional en el cilindro yankee) eso usualmente también incluye el proceso crepé esencial para el papel tisú

2c el monitoreo y el área de bobinado.

La formación del papel puede ser lograda colocando las fibras, de una manera orientada o aleatoria, en uno o entre dos filtros giratorios sin fin de la máquina para hacer papel, mientras simultáneamente se va retirando la cantidad principal de agua de dilución, hasta contenidos de sólidos secos usualmente entre 12 y 35%.

El secado de la trama fibrosa formada primariamente, ocurre en uno o más pasos por medios mecánicos y térmicos hasta

58

un contenido final de sólidos secos, usualmente alrededor de 93 a 97%. En el caso de hacer papel tisú, esta etapa es seguida por el proceso de papel crepé, que crucialmente influye en las propiedades del producto terminado en los procesos convencionales. El proceso del crepé seco que se utiliza predominantemente hoy, involucra el crepado en un cilindro de secado de diámetro usualmente de 4,5 a 6 m, el así llamado cilindro yankee, por medio de un bisturí en el caso del contenido final de sólidos secos mencionados anteriormente, del papel tisú crudo (crepado en húmedo) puede ser utilizado si las demandas inferiores son de la calidad del tisú. En el siguiente paso, el crepado, papel tisú crudo seco (tejido crudo), finalmente es entonces usualmente bobinado en un centro soportante para formar el llamado carrete tambor o es bobinado en una manera de corte longitudinal en centros para formar rollos maestros y está disponible en esta forma para procesos posteriores de los productos de papel o el producto papel tisú según la presente invención.

En lugar del proceso que hace el tisú convencional, descrito más arriba, la presente invención da preferencia al uso de una técnica modificada, en la cuál se logra una mejora en el volumen específico, por una clase especial de secado dentro del proceso de la sección 2b y de este modo una mejora es lograda en la suavidad de la masa del papel tisú así realizado. Este proceso, que existe en una variedad de subtipos, es llamado la técnica TAD (secado a través de aire). Es caracterizado por el hecho de que la tela fibrosa "primaria" que abandona la etapa de fabricación de la hoja de papel, es presecada (como un no tejido) hasta un contenido de sólidos secos de alrededor del 80%, antes del secado final en contacto con aire caliente que sopla en el cilindro yankee a través de la tela no tejida. La tela no tejida se sopor-

52

ta por un filtro permeable al aire o una correa de transmisión y durante su transporte es guiado sobre la superficie de un tambor cilíndrico rotatorio permeable al aire.

La estructura del filtro soportador o correa de transmisión, hace posible producir un patrón aleatorio de zonas comprimidas y rotas hasta por deformación en el estado húmedo, resultando en un incremento de los volúmenes específicos medio y consecuentemente conduciendo a un incremento en la suavidad de la masa, sin disminuir decisivamente la resistencia de la tela no tejida. Otra influencia posible en la suavidad y la resistencia del tisú crudo, descansa en la producción de una acodadura en la cuál la tela no tejida primaria para ser formada, es construida por un contenedor especialmente construido en forma de capas físicamente diferentes de material fibroso, siendo estas capas conjuntamente suministradas como una hebra de pulpa, en la etapa de hacer la hoja de papel. La suavidad de la superficie puede ser significativamente aumentada, seleccionando adecuadamente las materias primas, en los canales de la boquilla de salida del contenedor que determinan la acodadura, por ejemplo utilizando fibras y/o entramado de eucalipto, en el lado no tejido que mira hacia la superficie del cilindro yankee, lo que beneficia los productos manufacturados de la producción del tisú crudo. De este manera, las características operativas ("habilidad para correr") de una máquina para tisú, tal como una máquina convencionalmente operativa para papel tisú, también pueden ser mejoradas.

Cuando se procesa el no tejido crudo o papel crudo en el producto final (tercera sección del proceso), los siguientes pasos del procedimiento son normalmente utilizados individualmente o en combinación:

- corte al tamaño (longitudinalmente y/o recorte cruzado), corte

al tamaño, producción de una pluralidad de pliegos, producción de la adhesión mecánica del pliego, estampado en relieve volumétrico y estructural, aplicación de adhesivo, plegado, impresión, perforación, aplicación de lociones, alisado, apilado y bobinado.

Para producir papeles tisú múltiples, tal como pañuelos, papel higiénico, toallas o toallas de cocina, un paso intermedio preferentemente ocurre con la así llamada duplicación en el cuál el tisú crudo, es usualmente desenrollado en un número de bobina de tambor, que corresponde al número de pliegos del producto acabado y es enrollado en un rollo maestro común múltiple. Esta fase de elaboración, frecuentemente incluye alisado o calandrado en calandras de dos rollos o de rollo múltiple. Después de finalizar el secado y el crepado, el alisado (calandrado) puede también, sin embargo, ser realizado en la máquina de tisú, directamente antes de poner en carrete.

La fase de elaboración del tisú crudo, que ya ha sido opcionalmente bobinado arriba, en varias pliegos para el producto tisú acabado, ocurre en máquinas de elaboración construidas para éste propósito especial, la cuál incluye operaciones tales como alisamiento repetido del tisú, borde grabado en relieve, aplicación de adhesivo en una extensión combinada plana y/o local, para producir una adhesión plegada de los pliegos individuales (tisú crudo) a ser combinado conjuntamente, así como también un corte longitudinal, plegado, corte cruzado, colocación y traer conjuntamente una pluralidad de tisú individuales y su embalaje, así como también traerlos juntándolos, para formar un embalaje circundante o fardos. En lugar de borde grabado en relieve, la producción de adhesión del pliego también puede ser lograda por reborde, como es común, por ejemplo, en el caso de tisú cosméticos. La trama del pliego de papel individual, también puede estar pre-

grabada en relieve y entonces combinada en un vano del rollo según los métodos de pie en pie o anidados.

Tiempo para la oxidación: con relación al consumo del agente oxidante, es preferido que la oxidación debiera ser lograda como sea posible, como un material fibroso puro (teniendo un alto contenido de celulosa como sea posible). La oxidación de las fibras por consiguiente, ocurre preferentemente durante la sección 1 del proceso, tendiendo a ser realizado aquí, al final de la sección 1 del proceso, por ejemplo directamente antes de la acodadura de las hojas.

Dentro de la producción de la pulpa, la oxidación de material fibroso (el grupo primario hidroxilo del átomo C6 en los anillos de glucosa, moléculas de la cadena de celulosa, preferentemente la pared de la fibra, particularmente en aquellas paredes externas de la fibra de fácil acceso), puede ser integrada en la producción de la pulpa, como un paso separado del proceso, en la forma de una etapa opcional mente adicional de refinación.

Como se define en la presente invención, el término de producción de pulpa incluye, cualquier tecnología o procesos que pueden utilizarse para recuperar materiales fibrosos que contienen celulosa de materiales vegetales crudos, que son adecuados como un material fibroso crudo para la producción de materiales planos, opcionalmente materiales planos compuestos, tales como papel, especialmente papel tisú, cartón, tarjeta, paneles de fibra, no tejidos y los semejantes. Es irrelevante si la descomposición de la fibra vegetal preparada (unidad de célula, por ejemplo, la sustancia leñosa de tipos adecuados de madera) en fibras individuales útiles, es realizada por despulpe químico, lo que dependiendo del grado del despulpe (rendimiento), conduce a pulpas químicas y pulpas semiquímicas, o si la producción de la pul-

pa es llevada aproximadamente por medios mecánicos, expendiendo energía mecánica y/o energía calorífica opcionalmente, por utilizar también químicos que ayudan en el proceso para despulpar, tales como despuntes de madera de clase apropiada, que conduce al grupo de pulpas mecánicas incluyendo, por ejemplo, pulpa de astilla de madera cruda, TMP, CMP, CTMT, HTCTMP y otras pulpas mecánicas. Es importante que las pulpas químicas predominantemente comprendan celulosa y hemicelulosas, que tienen un contenido residual de lignina dependiente del proceso para despulpar, grado de despulpe y blanqueo, siendo las otras sustancias acompañantes como ceras y minerales de importancia secundaria. En contraste, las pulpas mecánicas están caracterizadas por su alto contenido en lignina, porque otra vez es de conformidad con el proceso para despulpar, por ejemplo en el caso de la pulpa de astilla de madera cruda, MP o TMP, el contenido de lignina original característica de la planta, es de hecho retenida o disminuida sólo en una extensión leve, si la energía térmica y/o química es adicionalmente aplicada.

De este modo, es posible proveer la modificación del material fibroso por la oxidación como un componente integral de la producción de la pulpa. Esta etapa de oxidación está equipada con todos los aparatos necesarios para realizar la modificación del material fibroso, como se manifestó arriba y se describe más abajo en otra parte del texto de especificación, y en el caso de la producción de la pulpa química, está ubicada en el proceso global de producción de la pulpa en un punto adecuado, por ejemplo durante el blanqueo en combinación con el lavado. Como consecuencia, es obtenido un material fibroso modificado o una pulpa modificada, que puede utilizarse, por ejemplo, como un producto de partida para la producción del papel.

Además una modalidad particularmente preferida de la presente invención, concibe integrar la oxidación para la modificación de los materiales fibrosos en la etapa de refinamiento de la pulpa de una máquina de papel, particularmente una máquina de papel tisú, con el fin de hacer materiales crudos fibrosos, adecuados para la producción de papel y particularmente la producción del papel tisú disponible por modificación de los materiales fibrosos que contienen celulosa, particularmente pulpas de madera fibrosa, sin distinción de los procesos que despulpan, si se produce en condiciones acídicas o neutras o alcalinas, si se producen procesos en una sola etapa o multietapa, o si se producen con o sin blanqueador; el uso de tales materiales crudos fibrosos en hacer hoja de papel, conduce a papel o tisú crudo que es caracterizado por una mejor resistencia, en particular una mejor resistencia en húmedo, por la estabilidad dimensional del producto, por la alta absorbancia para líquidos, como agua con buena flexibilidad como tejido de los productos finales realizados de eso, comparados con aquellos tipos de papel o papel tisú crudo que están realizados de otra manera comparable, a pesar de los materiales crudos fibrosos sin modificar en condiciones comparables de producción.

En una modalidad de la presente invención, el material crudo fibroso que abastece a una máquina, puede ser modificado por oxidación, dentro de la etapa de oxidación integrada en una sección de refinamiento de la pulpa de una máquina de papel, particularmente una máquina de papel tisú.

Según otras modalidades, sin embargo, justo una cantidad parcial del material crudo fibroso necesario para un papel o una máquina de papel tisú, puede opcionalmente modificarse por el tipo de oxidación según la presente invención, y ser utilizado en

combinación con el material crudo fibroso sin modificar

Otra manera preferida de obtener un producto de partida o intermedio según la presente invención, tal como una tela sin fin de papel o tisú crudo, es mantener separado el material fibroso modificado por la oxidación de conformidad con la presente invención, u opcionalmente mantener separados los materiales fibrosos modificados en la etapa de refinamiento de la pulpa como materiales crudos fibrosos, con propiedades diferentes y guiarlos a cada uno en un canal separado de un contenedor de multipliego y suministrar los materiales crudos fibrosos sin modificar, para hacer hojas de papel a través de canales paralelos opcionalmente adicionales de la capa múltiple el contenedor junto con las materias primas fibrosas modificadas en forma de capas a presión.

La sincronización del tiempo de adición del agente de entrecruzamiento depende de la técnica de producción específica utilizada para el papel/tisú papel/no tejido y/o producto papel/tisú papel/no tejido. No obstante, en general, se da preferencia a la adición del agente de entrecruzamiento durante o después de formar las fibras (elaboración de la lámina). La adición puede ser efectuada sumergiendo la tela de papel/no tejido en una solución de agente de entrecruzamiento, recubriendo la tela del papel con una solución de agente de entrecruzamiento o por pulverizado con una solución de agente de entrecruzamiento. Dispositivos de recubrimiento y de pulverizado comunes son adecuados para este propósito.

Preferentemente el papel/no tejido es secado antes de ser puesto en contacto con la solución de agente de entrecruzamiento. Sin embargo también posible poner en contacto la lámina aún húmeda o el papel/no tejido con el agente de entrecruzamiento.

En la elaboración de tejido, la aplicación del agente de entrecruzamiento que contiene metal (por ejemplo solución de zirconio) preferentemente ocurre delante del(los) cilindro(s) TAD, entre los cilindros TAD o detrás del(los) cilindro(s) TAD antes del cilindro yankee. También es concebible aplicar el agente de entrecruzamiento que contiene metal al cilindro yankee directamente junto con el recubrimiento o tratar el producto de material fibroso plano con el agente de entrecruzamiento después del crepado.

Otra modalidad preferida de la invención concibe el entrecruzamiento particularmente de los materiales fibrosos que contienen celulosa modificados por oxidación del grupo hidroxilo del átomo C6 de las unidades de glucosa en la celulosa a grupos carbonilo en el refinamiento de la pulpa en una máquina del papel, particularmente una máquina de papel tisú, en donde los metales adecuado para el entrecruzamiento, por ejemplo zirconio, se agregan, en un punto adecuado, a la masa delante del contenedor.

Otra modalidad particularmente preferida de la invención concibe la adición de un agente de entrecruzamiento adecuado en un punto adecuado a la tela de papel aún húmeda, particularmente el tejido natural aún húmedo, si contiene materiales fibrosos celulósicos adecuados para el entrecruzamiento, por ejemplo materiales fibrosos celulósicos modificados por oxidación del grupo hidroxilo del átomo C6 de las unidades de glucosa de la celulosa a grupos carbonilo, particularmente pulpas modificadas, particularmente si este material fibroso celulósico modificado forma parte de a lo menos uno de los lados exteriores accesibles del papel tejido aún húmedo, particularmente el tejido natural aún húmedo.

En la técnica TAD de elaboración de tejido, ejemplos de puntos de adición adecuados para el agente de entrecruzamiento son la superficie libremente accesible del papel tejido húmedo después del llamado recogido, antes o después del llamado moldeado antes del ingreso al primer cilindro TAD o entre dos cilindros TAD. En la producción convencional de tejido de fieltro único, por ejemplo, un punto adecuado de adición del agente de entrecruzamiento es el tejido natural húmedo adherido al fieltro antes del cilindro yankee, es decir antes de la primera prensa (rollo de presión succionante).

Otro punto posible de adición es el segmento del cilindro yankee entre el primer y el segundo rodillo de prensa en cualquier momento que la tela tejida natural que aún contiene humedad residual aumentada ha sido entregado al cilindro yankee y se adhiere a la superficie del cilindro yankee como resultado de fuerzas de adhesión producidas por los propios agentes adhesivos del tejido u opcionalmente por agentes adhesivos adicionales y/o de agentes de liberación.

De conformidad con modalidades adicionales, la aplicación del agente de entrecruzamiento metálico opcional al papel tejido húmedo puede ser efectuado por ejemplo por medio de la aplicación con atomizador utilizando una barra de rociado adecuada con boquillas o por medio de aplicación con rodillo (por ejemplo rodillo de impresión de fotograbado con una cámara tipo bisturí o una unidad impresión flexográfica), opcionalmente aplicando una presión de contacto que debe ser especificada. La aplicación puede ser distribuida sobre el área superficial completa, sobre un área parcial o según un patrón aleatorio que puede ser libremente especificado para una resistencia óptima, particular-

mente la resistencia húmeda del tejido natural y el producto final elaborado de él.

De acuerdo a otras dos modalidades preferidas, la aplicación del agente de entrecruzamiento ocurre sobre la superficie del papel tisú natural seco, por ejemplo en la producción del tejido TAD, en la salida de la sección TAD antes del cilindro yankee o, en el caso de producción del tejido TAD y producción convencional del tejido, la aplicación ocurre en la tela de papel recién crepado después del cilindro yankee.

Una condición previa en cada caso es que el potencial necesario para el entrecruzamiento este presente como resultado de proveer un material fibroso natural celulósico modificado accesible al entrecruzamiento en el material de tela fibroso húmedo o seco(s) para ser tratado(s), lo cual significa que por ejemplo, el material de tejido natural a ser tratado el entrecruzador o el material tejido crepado contiene material fibroso natural modificado entrecruzable.

Otras modalidades preferidas de la invención están constituidas por la aplicación de un entrecruzador sobre la tela de papel seca, particularmente el material de tela tejida seca, crepada, de multiples capas opcionalmente dentro de una máquina duplicadora por ejemplo antes de una calandra o por la aplicación sobre el material de tela tejida el cual opcionalmente también es de varias capas, dentro de una máquina procesadora o sobre el producto acabado el cual nuevamente es opcionalmente de multiples capas dentro de una línea de proceso antes de que este producto acabado sea envasado si las condiciones anteriormente dichas están dadas, principalmente la presencia de materiales fibrosos celulósicos que son adecuados para el entrecruzamiento y que han sido modificados de manera opcional por oxidación de conformidad

con la invención, y si tales materiales se encuentran accesibles para el agente de entrecruzamiento.

El entrecruzador puede ser aplicado de conformidad con cualquiera de los métodos descrito arriba. Si el entrecruzador es aplicado después de la producción real del papel/tisú papel/no tejido, entonces preferentemente durante el proceso, esta aplicación puede ser efectuada en forma de patrones libremente definibles.

Si se desea conferir propiedades antibacterianas al material fibroso que contiene celulosa, este material puede ser tratado con un agente antibacteriano en un punto de tiempo adecuado, como está descrito en EP A 905 289. Un agente antibacteriano basado en plata es preferentemente utilizado, por ejemplo plata zeolita, fosfato de zirconio plata, fosfato de calcio plata, o vidrio de plata soluble. El fosfato del zirconio plata también puede ser utilizado simultáneamente para entrecruzar el material fibroso oxidado. El material fibroso tratado preferentemente contiene al agente antimicrobiano en una cantidad desde 0,1 a 25,0% en peso, particularmente 0,1 a 0,5% en peso, en relación al material fibroso tratado (secado en horno). El material fibroso tratado es adecuado por ejemplo para la manufactura de productos médicos como vendajes, gasa, prendas de vestir, para propósitos quirúrgicos o para ropa de cama de uso hospitalario.

El uso de la modificación de conformidad con la invención por medio de la oxidación y el entrecruzamiento es posible en numerosas versiones, algunos de los cuales serán ilustrados más adelante a manera de ejemplo, sin reivindicación de amplitud.

- En principio, la modificación de fibras de conformidad con la invención, particularmente la modificación de la fibra de la superficie exterior, puede ser aplicada para cualquier material fi-

broso natural que contiene lignocelulosa, particularmente para materiales fibrosos de vegetal natural cualesquiera. Esto es cierto considerando que estos materiales fibrosos naturales son adecuados por ejemplo como materia prima para la industria del panel de fibra, por ejemplo para la producción de paneles de fibra de densidad media, como materia prima para la industria del papel para la producción de papel, cartón y tableros que exhiben una variedad de pesos base de acuerdo a las técnicas de depósito en húmedo normalmente utilizadas para este propósito, particularmente en la producción de tejido natural o puede servir para la producción de no tejidos de acuerdo a las técnicas de depósito en húmedo o diversas técnicas de depósito en seco en la producción de productos mullidos, por ejemplo en productos de higiene.

- La invención es en principio adecuada para la aplicación en una amplia variedad de sectores de producción industrial como la producción de pulpa, papel y especialmente producción del papel tisú, para papel y especialmente para procesamiento de tisú, sin mencionar la producción de no tejidos o campos considerablemente diferentes como la producción de panel de fibra, particularmente la producción de paneles de fibra de densidad media, sin desear estar restringido a estas áreas de aplicación.

- Además de productos de partida e intermediarios, productos intermediarios particularmente planos, la invención cubre cualquier producto terminado cuya producción conlleva el uso de los materiales fibrosos anteriormente mencionados que contienen lignocelulosa y modificados por oxidación y entrecruzamiento ya sea proporcionalmente o en si mismos, opcionalmente en combinación con aditivos y/o las sustancias auxiliares.

Los productos terminados para el consumo de usuario final incluyen particularmente cualquier categoría de productos de higiene

particularmente cualquier tipo de producto tisú para requisitos de higiene en el sector "consumidor" y para las necesidades "institucionales".

- En una modalidad especial de la invención, después de la oxidación del grupo hidroxilo del átomo C6 de las unidades de glucosa de la celulosa a grupos carbonilo y después del entrecruzamiento metálico, se obtienen escamas de fibras entrecruzadas conjuntamente (redes de fibra de una resistencia aumentada, particularmente resistencia húmeda inicial aumentada) y adecuado como materia prima para el procesamiento posterior en materiales planos por ejemplo para confeccionar papel y cartón, particularmente para hacer papel tisú y productos finales elaborados del mismo, especialmente productos tisú. Estas escamas de fibra que pueden ser consideradas como redes o mallas en miniatura, pueden prestar a los productos resistencia aumentada, particularmente resistencia húmeda aumentada y estabilidad dimensional.

- En esta modalidad, es ventajoso aplicar medidas especiales durante la formación de la lámina para asegurar distribución uniforme de las escamas de fibra dentro del no tejido y por lo tanto para garantizar formación uniforme. Ejemplos de este tipo de medidas incluyen una dilución aumentada hasta en dos factores de diez al compararla con la densidad de la pulpa normal en el contenedor al elaborar el papel, como es el caso por ejemplo en las técnicas de depósito en húmedo de producción de no tejidos, para asegurar la movilidad necesaria para la distribución uniforme de las escamas de fibra a través el ancho de la alimentación de pulpa (contenedor) sobre la rejilla o rejillas giratorias y en el tiempo.

Por ejemplo, en la producción del papel, otra forma posible de asegurar la movilidad de las micro escamas es añadir

21

sustancias químicas auxiliares a la masa, previniendo la macrofloculación no controlada antes de la formación de la lámina, opcionalmente en conjunto con la producción de una turbulencia apropiada de sin destruir simultáneamente las micro escamas de resistencia aumentada que fueron intencionalmente producidas de antemano durante la producción de la pulpa. Los avances técnicos anteriormente mencionados deben entenderse como ejemplos sin de cualquier forma desear restringir la aplicación de la invención.

Estas modalidades de la invención generalmente conlle-
van dos versiones,

(A) ya sea proveyendo al mercado con las (micro) escamas de fibra como un producto de producción separado de la pulpa en forma de un producto comercial normal, por ejemplo secas en forma de lámina o en forma de fardos, o

(B) en una modalidad preferida, suministrando por ejemplo la etapa de elaboración de papel o tisú con las (micro) escamas de fibra en un estado que nunca ha sido secado en un llamado sistema integrado a una densidad de pulpa adecuada.

Dicho material fibroso de acuerdo a la invención (por ejemplo pulpa química) puede, en la modalidad (A), existir como un tipo especial de pulpa comercial, seca por ejemplo en forma de lámina, apilado en fardos o prensado en fardos que se han secado al aire, opcionalmente también por secado rápido.

En la modalidad (B), el material fibroso modificado (por ejemplo una pulpa química) es ofrecido en forma no seca como una pulpa líquida a fin de que sea fácilmente preparada por ejemplo en una llamada planta de pulpa y papel o tisú directamente como un producto de partida para producción de papel y especialmente de tisú, opcionalmente con procesamiento subsecuente. La disponibilidad como una pulpa líquida es particularmente ventajo-

sa debido a las propiedades potencialmente más altas ganadas por la modificación tiene aquí un efecto sin pérdida alguna, particularmente el potencial para mejorar las propiedades físicas, por ejemplo aquel de la resistencia húmeda inicial de un material plano elaborado de este material fibroso modificado, tal como la resistencia húmeda inicial de un papel elaborado de lo mismo, particularmente un papel tisú, mientras que secando el material fibroso, por ejemplo como resultado de la oxidación posterior de los grupos carbonilo en grupos carboxilo, puede traer consigo pérdidas que previenen el potencial de que las propiedades sean completamente agotadas.

- Otras versiones de acuerdo a la invención son traídas alrededor de que ya sea materias primas fibrosas diferentes son modificadas o una y la misma materia prima fibrosa es modificada en forma variable en etapas separadas de refinación integradas en paralelo en una etapa de refinamiento de pulpa. Finalmente, de acuerdo a otra modalidad, materias primas fibrosas modificadas en forma variable resultan en un producto de acuerdo a la invención si estas materias primas fibrosas modificadas en forma variable son utilizadas en combinación, por ejemplo en que esta mezcla, siendo suministrada a un canal específico de un contenedor de múltiples capas durante la elaboración de la lámina, conduce a un producto intermediario de capas u opcionalmente después del procesamiento posterior, conduce a un producto final de capas.

La presente invención será ahora aclarada en más detalle por medio de ejemplos, sin excluir otras aplicaciones.

EJEMPLOS

METODOS EXPERIMENTALES

Los siguientes métodos experimentales se utilizaron para evaluar los materiales fibrosos oxidados de acuerdo a la invención comparados con los materiales fibrosos correspondientes, pero que no ha sido modificados por oxidación.

1) PRODUCCION DE LAS LAMINAS DE ENSAYO

Las láminas de ensayo (que tienen un peso base de aproximadamente 80 g/m²) fueron realizados de conformidad con el método Rapid Köthen (DIN 54 358-1, Febrero 1981: véase también ISO 5269-2: 1980). Antes de ser probado en términos de propiedades físicas por ejemplo por medio del ensayo de tensión, así las láminas de ensayo obtenidas siempre estaban condicionadas para una duración de al menos 12 horas en un clima estándar en una temperatura de (23±1)°C y una humedad relativa de (50 ± 2)% de acuerdo con DIN EN 20187, Papel, Cartón y Pulpa, un clima estándar para el pretratamiento y ensayo y método de monitoreo del clima y pretratamiento de muestras, Noviembre 1993 (véase ISO 187 : 1990).

2) RESISTENCIA HUMEDA INICIAL (resistencia a la ruptura relativa al ancho (húmedo)) y longitud de la rasgadura (húmedo)

La resistencia húmeda de acuerdo a DIN ISO 3781, Papel y Cartón, ensayo de resistencia, determinación de la resistencia a la ruptura relativa al ancho después de la inmersión en agua, Octubre 1994 (idéntico a ISO 3781 : 1983), es aquí definida como la resistencia húmeda inicial de las redes de materiales fibrosos de acuerdo a la invención, por ejemplo papel/ papel tisú /no tejido.

Al comprobar experimentalmente la invención, el ensayo de resistencia fue realizada como corresponde por medio de un aparato electrónico de ensayo de tensión (Modelo 1122, Instron

24

Corp., Cantón, Mass., USA) con una velocidad constante de elongación de 10 mm/min utilizando un dispositivo Finch. El ancho de las tiras de ensayo fue de 15 mm. El largo de la tira fue de alrededor de 180 mm. El largo de sujeción libre de la tira cuando se utiliza la pinza de Finch fue de alrededor de 80 mm. La tira de ensayo fue asegurada con ambos extremos en una mordaza del aparato de ensayo. El otro extremo (el lazo) formado de este modo se colocó alrededor de un alfiler y fue tratado a 20°C con agua destilada hasta saturación completa. El período de empapado de las muestras antes de que el ensayo de elongación fue fijado a 30 segundos. Seis tiras de ensayo a la vez fueron medidas, siendo indicado el resultado como una media aritmética.

Para asegurar que la resistencia húmeda de las muestras se ha desarrollado completamente, lo cuál es particularmente necesario en el caso de muestras en las cuales los agentes de resistencia húmeda adicionales fueron utilizados para mejorar la resistencia húmeda, por ejemplo por su adición en la masa, las muestras a ser controladas siempre fueron artificialmente envejecido antes de realizar el ensayo de resistencia. El envejecimiento fue efectuado calentando las muestras en un gabinete de secado con circulación de aire de $(125 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ por un período de 10 min.

Un método de aplicación similar para productos papel/tisú papel/no tejido, modificado solamente hasta el grado en que las tiras de ensayo a ser examinadas fueron tomadas desde el mismo producto final o del producto realizado del mismo y que no se originen a partir de una lámina de ensayo de laboratorio.

Con respecto al papel tisú y productos tisú, DIN ISO 3781 es reemplazada por DIN EN 12625-5 Papel tisú y Productos Tisú - Parte 5: Determinación de la carga mojada relativa al ancho en la ruptura, Enero 1999. El ancho de la tira es entonces 50 mm,

75

el largo libre de sujeción se acorta a alrededor de 50 mm, la profundidad de inmersión del lazo formado por la tira de ensayo es por lo menos de 20 mm. La duración del empapado (tiempo de inmersión) es acortado a 15 segundos, la velocidad de elongación constante es establecida en (50 ± 2) mm/min, la medición de la resistencia a la ruptura es realizada en una muestra sumergida en agua destilada.

Seis tiras de ensayo fueron medidas a la vez, el resultado siendo indicado como una media aritmética.

El largo de rasgadura (húmeda) fue calculado desde la resistencia a la ruptura relativa al ancho de conformidad con la siguiente fórmula (véase TAPPI 494-96, Comment 9):

$$RL = 102000 (T/R)$$

en dónde T es la resistencia húmeda inicial en kN/m y
R es el peso base en g/m² (en un clima estándar)

3) RESISTENCIA EN SECO (resistencia a la ruptura relativa al ancho (seca)) y el largo de la rasgadura (seco)

La resistencia seca fue determinada de acuerdo a DIN EN ISO 1924-2, Papel y Cartón, determinación de las propiedades bajo resistencia a la carga. Parte 2: Método a una velocidad de elongación constante, Abril 1995, (ISO 1924-2 : 1994).

En al caso de papel tisú y productos tisú, el ensayo es realizado de conformidad con DIN EN 12625-4, Papel tisú y Productos Tisú - Parte 4: Determinación de la resistencia a la ruptura relativa al ancho, elongación en la ruptura y la absorción de energía tensil, Enero 1999.

El largo de la rasgadura (seco) se calculó a partir de la resistencia a la ruptura relativa al ancho de conformidad con la siguiente fórmula (veáse TAPPI 494-96, Comment 9):

$$RL = 102000 (T/R)$$

en dónde T es la resistencia tensil en kN/m y

R es el peso base en g/m² (en un clima normal)

4) RESISTENCIA HUMEDA RELATIVA

La resistencia húmeda relativa (WS) se calculó como sigue:

$$\text{rel. WS} = BS_{\text{wet}}/BS_{\text{dry}}$$

en donde BS_{wet} es la resistencia a la ruptura relativa al ancho de la tira de ensayo mojada y BS_{dry} es la resistencia a la ruptura relativa al ancho de la tira de ensayo seca, y estos valores fueron determinados de la manera descrita anteriormente.

5) DETERMINACION DEL CONTENIDO DE CARBOXILO Y DE ALDEHIDO

Para la determinación del contenido de carboxilo C(6) y/o el aldehído en el material celulósico de la invención, uno de los siguientes métodos puede ser convenientemente adoptado por un experto en la técnica. En este contexto se debería hacer notar que mediante nitroxilo, en particular las oxidaciones TEMPO mediadas conducen a una alta selectividad por la oxidación del áto-

27

mo de carbono C(6) de las unidades de glucosa celulósicas a grupos aldehído C(6) y/o carboxilo C(6). Por esta razón los métodos 5.1. (conductométricos) y 5.4. (hidroxilamina) pueden ser aplicados los cuales miden el contenido total de grupos aldehído y/o carboxilo. Los métodos restantes 5.2. (determinación del ácido urónico) y 5.3. (RMN) permiten una distinción específica de grupos carboxilo y/o aldehído C(6), aun si otros grupos aldehído y/o carboxilo están presentes dentro de la cadena de celulosa.

5.1.) El contenido de grupos carboxilo en la cadena de celulosa de las fibras puede ser detectado por titulación conductométrica y calculado convirtiendo el valor de carga así obtenido (a $\mu\text{mol/g}$).

El contenido del aldehído es obtenido por:

- realizando una primera titulación conductométrica con la celulosa oxidada para determinar el contenido del grupo carboxilo contenido,
- oxidar selectivamente los grupos aldehído a grupos carboxilo como se descrito más adelante
- realizar una segunda titulación conductométrica para detectar el contenido de grupos carboxilo formados adicionalmente, y
- deduciendo el valor de carga obtenida en la primera y segunda titulación conductométrica de uno al otro y convirtiéndolas a $\mu\text{mol/g}$.

Los datos de peso (g) referidos al material fibroso seco por 6 horas a 105°C (secado en horno).

La titulación conductométrica fue realizada por titulación con hidróxido de sodio después de bajar el pH de la suspensión de fibra (densidad de la pulpa $< 1\%$) utilizando HCl (densi-

28

dad de la pulpa < 1%) a alrededor de 3. A pH 3, se produce un intercambio iónico en las funciones carboxilato de modo que es obtenida la forma H-. Una concentración óptima de NaCl ($0,2 \times 10^3$ M) se utiliza para suprimir el equilibrio Donnan, es decir suprimir la diferencia de pH entre la fibra y el pH de la solución circundante. Durante la titulación, se hace pasar gas de nitrógeno a través de la suspensión para retirar el O₂ y CO₂ que perturbaban la titulación. Ambos los cambios de pH y los cambios en la conductividad son registrados durante la titulación. La longitud del plateau de conductividad se toma como un indicador de la cantidad de ácidos débiles en la muestra, y este plateau se calcula del volumen de solución de hidróxido de sodio en uso y su concentración. El método de medición es realizado en una temperatura de 20°C.

Un método adecuado de realizar la titulación conductométrica y la determinación del contenido de COOH también está descrito por S.Katz en "*Svensk Papperstidning*" 6/1984, p.48. También está descrito por S. Katz, la diferencia entre los grupos de ácido sulfénico y los grupos COOH en pulpa sulfito.

La oxidación de los grupos del aldehído a grupos COOH fue realizada como sigue. La pulpa (1-2 g) fue suspendida en agua desionizada (100 ml) y el pH se ajustó a 5 utilizando KCl/NaOH. Antes de la oxidación, una cantidad estequiométrica de H₂O₂ (relativa a la cantidad estimada de funciones aldehído, véase más adelante) se agrega para suprimir cualquier formación de cloro durante la reacción. Un mol de grupos aldehído requiere la adición de 1 mol de NaClO₂, de modo de que el contenido del aldehído debería ser estimado en este momento. No obstante el consumo de NaClO₂ puede ser monitoreado y un exceso utilizado (aproximadamente 10%). Para aquellos expertos en el arte la reacción puede

79

ser seguida por la caída del pH. Se agrega el NaClO_2 en porciones pequeñas mientras se agita la suspensión, manteniendo el pH en 5 (temperatura 20-25°C). Después de la adición de NaClO_2 , opcionalmente se utiliza hidróxido de sodio para re-ajustar el pH a pH 5 y la suspensión se deja en agitación durante la noche. Después del drenaje, la pulpa puede ser utilizada, como se describe anteriormente, para la medición de la conductométrica del contenido de COOH.

5.2.) Otro método más selectivo para determinar el contenido de grupos C(6)-aldehído/carboxilo en el material fibroso de la invención es el método Blumenkrantz (N. Blumenkrantz and G. Asboe-Hansen, Anal. Biochem. 1973, 54, 484). Este método se basa en la determinación colorimétrica de un compuesto rosado que aparece cuando un producto de descomposición del polímero de ácido urónico (C6-carboxi celulosa) reacciona con 3 hidroxibifenilo.

A una muestra que contiene 1-20 μg de material fibroso oxidado (disuelto en agua 0,2 ml) se agrega 1,2 ml de una solución de ácido bórico 0,0125 (obtenible por ejemplo de E. Merck, Alemania) en ácido sulfúrico concentrado (95-97% por ejemplo obtenible de E. Merck, Alemania). La muestra se calienta en agua hirviendo por 5 minutos, seguido de enfriamiento en hielo (a temperatura ambiente o más baja). Entonces se agrega 20 μl de una solución acuosa de 3-hidroxibifenilo al 0,2% por ejemplo obtenible de Aldrich). Luego de la incubación de 15 minutos se mide la extinción ($\lambda = 520\mu\text{m}$). El ácido D-glucurónico o su lactona (por ejemplo ambos obtenibles de Aldrich) es utilizado como material de referencia.

Si la muestra a ser analizada, se vuelve poco soluble en agua (generalmente a un bajo grado de oxidación), el método

citado anteriormente es modificado disolviendo la muestra en una mezcla de ácido sulfúrico/ácido bórico al 90% obtenida añadiendo un 10% en volumen de agua a un 90% en volumen de una solución de 750 mg de ácido bórico en 1 l de ácido sulfúrico concentrado (E. Merck, como se citó anteriormente). De esta solución de ácido sulfúrico/ácido bórico del material fibroso se toman 0,2 ml y se añaden en 0,2 ml de agua. A esta mezcla se agrega 1,0 ml de una solución de ácido bórico 0,0125 M en ácido sulfúrico concentrado (E. Merck, como se citó anteriormente). Entonces el procedimiento es continuado como se citó anteriormente.) También en este caso el ácido de D-glucurónico o su lactona (por ejemplo ambos obtenibles de Aldrich) es utilizado como material de referencia.

El contenido del aldehído puede ser determinado, mediante:

- La determinación del contenido de grupos de ácido urónico antes y después de la oxidación de los grupos C(6)-aldehído a grupos C(6) carboxilo (ácidos urónicos) con clorito y peróxido de hidrógeno, y
- sustrayendo estos valores.

5.3.) Una alternativa para la determinación del contenido de aldehído-C(6) involucra la conversión del material oxidado con clorhidrato de hidroxilamina a la oxima. La oxima C(6) presenta una señal distinta en espectros ^{13}C RMN.

5.4.) Una opción más para determinar el contenido de aldehído comprende el método de la hidroxilamina: a una muestra de 25 ml de agua que contiene 1 g de fibras que contienen aldehído, se agregó 0,20 g de cloruro de hidroxilamonio (por ejemplo obtenible de E. Merck, Alemania), lo que resulta en una disminu-

81

ción gradual del valor del pH. La mezcla de reacción es calentada por lo menos durante 3 horas a 40°C. La cantidad de HCl liberado fue luego titulado con NaOH 0,1 M (Titrisol, obtenible de Merck, Alemania) al llegar al punto de pH 3,4 y el consumo de NaOH calculado de nuevo para μmol de aldehído/g de fibras.

6) WRV (valor de retención de agua)

El WRV está determinado en la siguiente forma.

El principio para determinar el WRV se funda en la centrifugación de muestras de pulpa hinchada a temperatura ambiente en un frasco centrífuga de propósito especial con una aceleración gravitacional de 3000 veces. El WRV en porcentaje (porciones de masa en porcentaje) indican la porción de agua en la muestra que no puede ser centrifugada.

La implementación conforme al German *Zellcheming* Code de Práctica IV/33/57 (emitido en Enero 1, 1957)

- Se toma un material fibroso tratado con exceso de agua como un agente de hinchamiento.
- Los tubos de centrifuga insertos son llenados alrededor de 2/3 del volumen con muestras de pulpa húmeda sin presionar firmemente.
- Cada vez se realiza una determinación triple.
- Los tubos son insertados dentro del frasco de centrifuga.
- Condiciones de centrifugado: 15 min a 4800 rpm.
- Después de que se detiene la centrifuga, los tubos son retirados y la substancia centrifugada es transferida inmediatamente con la ayuda de tenazas lo más completamente como sea posible a frascos de pesada previamente secados a 103°C y tarados a temperatura ambiente en donde son pesados (previamente remover las esferas de vidrio)

- Las muestras son ahora secadas por al menos 6 horas en un gabinete de secado de circulación de aire, inmediatamente sellados cuando se retiran y se les permite enfriar en una desecadora.

Ahora vuelva a pesar.

El cálculo es realizado en base a la siguiente ecuación:

$$WRV = \frac{(W-D)}{D} \times 100$$

en donde W = peso de la substancia húmeda, D representa el peso seco de la substancia; y W menos D = el peso del agua absorbida.

7) OTROS PARAMETROS

Otros métodos experimentales fueron realizados de conformidad con estándares Alemanes DIN o en conformidad con los mismos. En aquellos casos en los cuales hubo desviación del método de ensayo estandarizado, esto está descrito.

DIN EN 20638 Pulpa: determinación del contenido de sólidos secos (ISO 638: 1978); versión alemana EN 20638:1993

DIN EN 25264-3 Pulpa: agitación de laboratorio - Parte 3: método de molienda Jokro (ISO 5264-3 1979) versión alemana EN 25264-3: 1994

DIN EN 25651 Papel, cartón y pulpas: Las unidades de medición para la designación de las propiedades (ISO 5651:1989); versión alemana EN 25651:1993

DIN ISO 5267-1 Pulpa química y pulpa mecánica: examinación del comportamiento de la deshidratación; método de Schopper-Riegler; idéntico al ISO 5267-1: 1979

DIN 54357 Examinación de pulpa, determinación del número kappa

EJEMPLO 1:

Una pulpa kraft blanqueada (BSWK Grapho Celeste, SCA, Östrand, (SE), número kappa 2,3: blancura del 89% ISO) fue tratada a una densidad de pulpa de aproximadamente 25% con ozono al 0,25% en peso, relativo al material fibroso secado en horno, a una temperatura de 20°C. Como se ha descrito anteriormente, luego se realizaron las láminas de ensayo de conformidad con los estándares. Después de secarse, diferentes cantidades de solución acuosa de carbonato de amonio zirconio (AZC) al 10% en peso fue uniformemente rociada sobre las láminas de ensayo a temperatura ambiente (25°C) y las láminas fueron secadas nuevamente.

Las cantidades de solución de carbonato de amonio zirconio en uso se muestran en la Tabla (como % en peso, relativo al peso seco de la lámina).

TABLA 1:

No.	O ₃	AZC	Peso base	Carga seca a la ruptura	Carga mojada a la ruptura	Longitud de rasgadura seca	Longitud de rasgadura mojada	WS. relativo
	[% en	[% en	[g/m ²]	[N/	[N/	[m]	[m]	[%]

84

	peso]	peso]		15mm]	15MM]			
No. 0	-	-	79,9	23,9	0,2	2033	17	0,8
No. 1	0,25	0,45	76,8	23,8	1,3	2107	117	5,5
No. 2	0,25	0,61	80,6	27,8	1,5	2345	125	5,3
No. 3	0,25	0,32	77,7	22,4	1,1	1959	94	4,8
No. 4	0,25	1,33	79,3	25,2	1,6	2160	135	6,3
No. 5	0,25	0,47	79,3	23,6	1,3	2022	109	5,4
No. 6	0,25	0,63	81,2	27,8	1,3	2326	110	4,7
No. 7	0,25	1,38	82,5	30,6	2,2	2525	180	7,1
No. 8	0,25	0,96	81,2	27,5	1,7	2301	145	6,3

Puede ser deducido de los valores listado en la tabla que utilizando una cantidad tan solo 1,38% carbonato de amonio zirconio, una resistencia húmeda relativa de 7,1% es lograda. La resistencia húmeda relativa tiene importancia para aproximadamente un 9% relativo a la pulpa no tratada.

EJEMPLO 2

En este ejemplo de aplicación, parte de una pulpa de madera dura blanqueada con sulfito fue batida por 5 minutos.

Las muestras de pulpa golpeada y no golpeada fueron tratadas con hipoclorito sódico en presencia de 4-OH-TEMPO en una suspensión acuosa a una consistencia de 1,5% a pH 3,0 (temperatura ambiente, duración de la reacción: 3 horas). La pulpa pretratada de esta manera fue entonces lavada.

Como se describe anteriormente, las láminas de ensayo de conformidad con los estándares fueron entonces realizadas cada una a partir de la pulpa en un molde de lámina. Antes de secar, una acuosa solución acuosa de carbonato de amonio zirconio al 2% (% en peso) fue rociada sobre las láminas aún húmedas.

88

Las condiciones de oxidación de la pulpa de madera blanda blanqueada con sulfito y las cantidades de solución de carbonato de amonio zirconio utilizado están enumeradas en la Tabla 2. El tiempo indicado se refiere a la duración de la oxidación.

TABLA 2

No.	Tiempo	4-hidroxi TEMPO		NaOCl		2n HCl	AZC no batida	AZC batida
		(min)	[%]	[g]	[%]	[ml]	[g]	[g]
No. 9	1h	1,5	0,75	5,0	19	55	3,0	3,5
No. 10	1h	2,0	1	5,0	19	55	3,3	2,9
No. 11	3h	1,0	0,5	5,0	19	55	3,0	3,1
No. 12	3h	1,5	0,75	5,0	19	55	3,3	3,6
No. 13	3h	2,0	1	5,0	19	55	2,8	3,8

NB : los porcentajes son % en peso relativo a la pulpa utilizada (secada en horno)

La lámina fue entonces secada y las resistencias a la tracción de las láminas de ensayo fueron determinadas. Las propiedades de la resistencia de las láminas de ensayo de las diversas series de ensayos son señaladas en las Tablas 3 y 6. Los efectos de tratamiento con AZC son presentados en las Tablas 4 y 6. Los valores comparativos correspondientes, sin adición de AZC, son presentados en las Tablas 3 y 5.

TABLA 3

Material fibroso sin adición de AZC

86

Series de ensayo no batidas	Resisten- cia seca a la rup- tura [N/15 mm]	Longitud de rasgadura en seco [m]	Resisten- cia a la ruptura húmeda [N/15 mm]	Longitud de Rasgadura húmeda [m]	Resisten- cia moja- da rela- tiva [%]
Referencia	18,48	1285,7	0,151	10,5	0,8
No. 9	27,19	2270,9	4,602	384,4	16,9
No. 10	23,94	1980,1	4,687	387,7	19,6
No. 11	29,38	2393,0	3,379	275,2	11,5
No. 12	26,53	2200,1	4,127	342,2	15,6
No. 13	24,70	2254,5	3,974	362,7	16,1

TABLA 4

El material fibroso con adición de AZC

Series de ensayo no batidas	Resistencia seca a la ruptura [N/15 mm]	Longitud de rasgadura en seco [m]	Resistencia a la ruptu- ra húmeda [N/15 mm]	Longitud de Rasgadura húmeda [m]	Resisten- cia mojada relativa [%]
Referencia	20,25	1451,0	0,933	66,8	4,6
No. 9	29,40	2413,8	7,737	635,2	26,3
No. 10	31,64	2582,1	8,502	693,8	26,9
No. 11	33,98	2770,4	5,775	470,8	17,0
No. 12	34,23	2791,4	7,813	637,1	22,8
No. 13	34,18	3054,1	8,272	739,1	24,2

TABLA 5

Material fibroso después de batir sin adición de AZC

Series de ensayo batidas	Resistencia seca a la ruptura [N/15 mm]	Longitud de rasgadura en seco [m]	Resistencia a la ruptura húmeda [N/15 mm]	Longitud de Rasgadura húmeda [m]	Resistencia mojada relativa [%]
Referencia	60,82	5137,7	0,612	51,7	1,0
No. 9	57,63	4815,7	7,628	637,4	13,2
No. 10	46,99	3948,9	7,594	638,2	16,2
No. 11	56,0	4742,0	5,963	503,1	10,6
No. 12	52,03	4339,1	6,320	527,1	12,1
No. 13	58,56	4989,1	8,580	731,0	14,7

88

TABLA 6

Material fibroso después de batir y adición de AZC

Series de ensayo batidas	Resistencia seca a la ruptura [N/15 mm]	Longitud de rasgadura en seco [m]	Resistencia a la ruptura húmeda [N/15 mm]	Longitud de Rasgadura húmeda [m]	Resistencia mojada relativa [%]
Referencia	59,65	5106,1	1,756	150,3	2,9
No. 9	57,06	4805,5	9,987	841,1	17,5
No. 10	58,18	4809,3	11,670	964,7	20,1
No. 11	59,96	5028,1	9,427	790,5	15,7
No. 12	59,45	4932,6	9,146	758,8	15,4
No. 13	59,45	4932,6	11,310	938,4	19,0

Un incremento claro en ambas resistencias secas y resistencias mojadas se muestra sorprendentemente con la adición de la solución AZC. De este modo, el 24% de la longitud de rasgadura lograda en el estado seco puede a pesar de ello ser obtenida en el estado húmedo.

Comparados a la referencia (pulpa no tratada), los ejemplos demuestran una aumento significativo en los valores de la resistencia tan pronto como el compuesto de amonio zirconio es rociado encima

89

REIVINDICACIONES

1. Un material fibroso que contiene celulosa entrecruzada, CARACTERIZADO porque los grupos hidroxilo son oxidados en el C(6) de las unidades de glucosa de la celulosa a aldehído y/o a grupos carboxilo entrecruzado con un agente de entrecruzamiento que contiene metal seleccionado de los metales de transición de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, aluminio y zinc.

2. Un material fibroso que contiene celulosa de acuerdo a la reivindicación 1, CARACTERIZADO porque el contenido total de grupos aldehído y/o carboxilo es de al menos 50 $\mu\text{mol/g}$ de material fibroso (como contenido seco basado en DIN EN 20638)

3. Un material fibroso que contiene celulosa de acuerdo a la reivindicación 1 o 2, CARACTERIZADO porque el metal es zirconio o aluminio.

4. Un material fibroso que contiene celulosa de acuerdo a una o más de las reivindicaciones 1 a 3, CARACTERIZADO porque las superficies del material fibroso utilizado para la oxidación son activadas.

5. Un papel o no tejido, CARACTERIZADO porque comprende dicho material fibroso que contiene celulosa de acuerdo a una o más de las reivindicaciones 1 a 4.

6. Un papel o no tejido de acuerdo a la reivindicación 5, CARACTERIZADO porque dicho papel o no tejido es un papel tisú.

7. Un papel o no tejido de acuerdo a una de las reivindicaciones 5 o 6, CARACTERIZADO porque dicho papel o no tejido exhibe una longitud de resistencia a la rasgadura en estado mojado de más de 400 m.

8. Un papel o no tejido de acuerdo a una o más de las reivindicaciones 5 a 7, CARACTERIZADO porque dicho papel o no tejido exhibe una resistencia en húmedo relativa de al menos 5%.

9. Un papel o producto no tejido, CARACTERIZADO porque comprende a lo menos una lámina de dicho papel o no tejido de acuerdo a una o más de las reivindicaciones 5 a 8.

10. Un papel o producto no tejido de acuerdo a la reivindicación 9, CARACTERIZADO porque dicho producto de papel o no tejido es un producto tisú.

11. Un producto tisú de acuerdo a la reivindicación 9 o 10, CARACTERIZADO porque dicho producto tisú tiene la forma de un paño de limpieza, producto sanitario, pañuelo de papel, toalla doméstica, toalla, facial, servilleta/serviette, ropa de cama o una prenda de vestir.

12. Un método para producir dicho material fibroso que contiene celulosa entrecruzada de acuerdo a las reivindicaciones 1 a 4, CARACTERIZADO porque comprende las etapas de:

(A) oxidar los grupos OH en el C(6) de las unidades de glucosa de la celulosa en dicho material fibroso que contiene celulosa utilizando un agente oxidante dirigido hacia los grupos aldehído y/o carboxilo; y

(B) entrecruzar las fibras oxidadas utilizando un agente de entrecruzamiento que contiene metal, siendo el metal seleccionado de los metales de transición de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, zinc y aluminio.

13. Un método de acuerdo a la reivindicación 12, CARACTERIZADO porque dicho agente oxidante es un compuesto nitroxi, opcionalmente en combinación con un agente oxidante primario.

14 Un método de acuerdo a la reivindicación 13, CARACTERIZADO porque dicho agente oxidante primario es seleccionado de ozono, hipoclorito, hipobromito, perácidos, compuestos metálicos oxidantes u oxidasas.

15. Un método de acuerdo a la reivindicación 13 o 14, CARACTERIZADO porque dicho compuesto nitroxi es un compuesto orgánico nitroxi no conjugado estéricamente protegido.

16. Un método de acuerdo a una o más de las reivindicaciones 13 a 15, CARACTERIZADO porque dicho compuesto nitroxi es un 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oxilo (TEMPO) opcionalmente substituido en posición 4.

17. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, CARACTERIZADO porque dicho agente de entrecruzamiento es una sal de zirconio o una sal de aluminio.

18. Un método de acuerdo a la reivindicación 17, CARACTERIZADO porque dicha sal de zirconio es carbonato de zirconio amonio (AZC).

19. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, CARACTERIZADO porque dicho material fibroso que contiene celulosa es puesto en contacto con una solución de dicho agente de entrecruzamiento después de la oxidación en el estado seco o en el estado mojado aún húmedo.

20. Un método de acuerdo a la reivindicación 19, CARACTERIZADO porque el contacto es establecido por pulverización con la solución de agente de entrecruzamiento.

21. Un método de acuerdo a una de las reivindicaciones 19 o 20, CARACTERIZADO porque dicho material fibroso se lleva a

la forma de papel o no tejido antes de ser pulverizado con la solución del agente de entrecruzamiento.

22. Un método para producir un papel o no tejido de acuerdo a las reivindicaciones 5 a 8, CARACTERIZADO porque comprende las etapas de oxidación de los grupos OH en el C(6) de las unidades de glucosa de la celulosa en dicho material fibroso que contiene celulosa utilizando un agente oxidante para los grupos aldehído y/o carboxilo;
depositar en húmedo dicho material fibroso oxidado;
presionar dicho material fibroso depositado en húmedo;
secar dicho material fibroso prensado; y
entrecruzar dicho material fibroso oxidado con un agente de entrecruzamiento que contiene metal antes o después de la etapa de secado, siendo seleccionado dicho metal de los metales de transición de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, aluminio y zinc.

23. Un método de acuerdo a la reivindicación 22, CARACTERIZADO porque dicho papel es un papel tisú, y dicho método comprende una etapa de pre-secado basada en la tecnología TAD la cual es seguida por una etapa de crepado.

24. Un método de acuerdo a las reivindicaciones 22 o 23, CARACTERIZADO porque dicho papel es un papel tisú, y dicho método comprende una etapa de transferencia de mojado rápido previo a la etapa de secado.

25. Un método de acuerdo a una de las reivindicaciones 22 a 24, CARACTERIZADO porque dicho papel tisú obtenido es procesado adicionalmente a un papel o producto no tejido utilizando al menos una etapa de proceso seleccionada de: cortar para dimensionar, producir una pluralidad de capas, producir adhesión mecánica de la capa, estampar en relieve volumétrico y/o estructural, aplicar adhesivo, plegar, imprimir, perforar, aplicar lociones, calandrar, apilar, y enrollar.

NIT : 800176089-2



95 94

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 65,444
FECHA : OCTUBRE 19 DE 2000

Indicacion : 06384455 33000000
Fecha (HH): 2000-11-07 16:53:25
Folio: %
Tramite : 002 PATENTES D I REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Comercio
NDENCIA

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
CASTILLO PINEDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	2703041	2,110,000.00
CASTILLO PINEDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	2703129	68,000.00

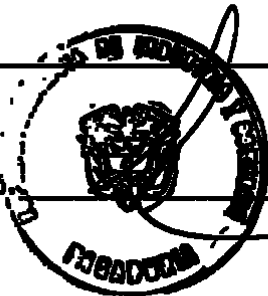
***** CONCEPTO *****

CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1 50005-01-03 CAMBIO DE MODALIDAD Y MODIFICA	12 MARCAS Y LEHAS COMERCIALES
	TOTAL : \$ 68,000.00

SON: SESENTA Y OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE N°. _____



Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
e-mail: Info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

26

SUPERINTENDENCIA Y COMERCIO
Indicacion : 02304435 00000000 Folios: 96
Fecha (UMB): 2020-11-07 16:53:35
Trmite : 002 FORTENTES D I REGISTRAD/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2020 DIVISION DE LEGIS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 89,311
FECHA : NOVIEMBRE 7 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	SUCURSAL	CUENTA	No. PAGO	Vr. PAGO
CASTILLO PINEDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	1716767	553,000.00
CASTILLO PINEDA	CONSIGNACION	BANCO POPULAR	BOGOTA	050-00110-6	2703127	784,000.00

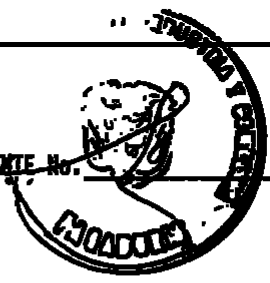
***** C O N C E P T O *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-09	OTROS SERVICIOS DE PROPIEDAD I	
		99 OTROS SERVICIOS ADMINISTRATIVOS	540,000.00
		TOTAL :	\$ 540,000.00

SON: QUINIENTOS CUARENTA MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE NO. _____



97

REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION [1

MODELO DE UTILIDAD I 1

- | | |
|---|-----|
| • Nombre e identificación del Solicitante | [] |
| • Nombre e identificación del Inventor | [] |
| • Título o nombre de la Invención | [] |
| • Descripción | [] |
| • Reivindicaciones | [] |
| • Resumen | [] |
| • Comprobante de Pago | [] |
| • Poder, cuando proceda | [] |
| • Copia de la primera solicitud de patente, si reivindica prioridad, señalándola expresamente | [] |
| • Firma del solicitante o apoderado | [] |

COMPLETA [9]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- **Nombre e identificación del peticionario** []
- **Nombre e identificación del inventor o diseñador** []
- **Indicación del género de productos para los cuales debe utilizarse** []
- **Representación gráfica** []
- **Comprobante de pago** []
- **Poder, cuando proceda** []
- **Firma del solicitante o apoderado** []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsabile

Fecha: _____

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5 y 10
Conmutador: 334 12 21-2-3-4
Fax: 281 31 25 e-mail: info@sic.gov.co
Santa Fe de Bogotá D.C. - Colombia

**DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA****EXPEDIENTE: 00-84455****Practicado el examen jurídico de acuerdo con lo establecido en el art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:****SI [] NO [X¹] NO APLICABLE [] Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).****SI [X] NO [] NO APLICABLE [] Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).****SI [x] NO [] NO APLICABLE [] Presentó, en forma correcta, el comprobante de pago por la tasa de presentación (art. 13-f de la Decisión 344 y el Decreto 298 del 17 de febrero de 1999)****SI [] NO [] EXTEMPORANEAMENTE [X²] Revindicó prioridad, de acuerdo con lo previsto en el art. 12 de la Decisión 344.****SI [] NO [X] NO APLICABLE [] Indicó fuente normativa de reciprocidad (Decisión 344, art. 12; Decreto 117/94, art. 4 literal f).****SI [] NO [X] NO APLICABLE [] Contiene la copia de la solicitud de la cual reclama prioridad (art. 14-b Decisión 344).****SI [] NO [X] NO APLICABLE [] Contiene la traducción oficial de las reivindicaciones de la primera solicitud de patente, avalada por el Ministerio de Relaciones Exteriores (arts. 14-c Decisión 344, 4-e) Decreto 117/94, Circular externa número 004 de 1997).****SI [] NO [X] CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS****BSERVACIONES Y OTROS:** ¹ Con el fin de reconocer personería al abogado que presenta la solicitud, es necesario que se allegue la sustitución del poder, otorgada por quien aparece como apoderado principal. Lo anterior de conformidad con el artículo 66 del Código de Procedimiento Civil.² Debe aclararse cuál es la fecha real de la solicitud de la cual se reivindica prioridad, debido a que según como aparece en la solicitud, la misma se presenta ante esta Oficina extemporáneamente.**En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:****SI [] NO [X] Se ajusta a los aspectos FORMALES indicados en la Decisión 344 y por tanto,****SI [] NO [X] Se recomienda PUBLICAR el extracto correspondiente.****Bogotá, D.C., 9 de Noviembre del 2000****EXAMINADOR JURIDICO.**

202022

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10

Conmutador: 334 12 21

Fax: 281 31 25

Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia

Primer EXAMEN DE FORMA

Radicación no 00 84455

Concepto Técnico no _____ Clasificación Internacional de Patentes D21H 11/20

Practicado el examen de acuerdo a lo establecido en el Art. 21 de la Decisión 344 se determinó que esta solicitud de Patente de Invención:

- | | |
|--|--|
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del inventor (Art.8, Art.13-a). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la identificación correcta del solicitante (Artículo 13-a). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el resumen con el objeto y finalidad de la invención en forma correcta (Art.13-e). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene el título o nombre de la invención en forma correcta (Art.13-b). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene la descripción clara y completa de la invención (Art.13-c). |
| SI ☐ NO ☐ | Contiene los dibujos correctos (Art.14-c junto con el literal d) del Art. 4 del Dto. 117 del 94). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene las unidades de medida en el sistema exigido (Art.14-c junto con el Decreto 3464 del 26 de diciembre de 1980). |
| SI ☒ NO ☐ | Contiene una o más reivindicaciones, en forma correcta, que precisen la materia para la cual se solicita la protección mediante la patente (Art.13-d). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene el extracto de acuerdo con el literal c) del artículo 4 del Dto. 117 /94. |
| SI ☐ NO ☐ | Contiene el arte final del dibujo característico de acuerdo con el literal c) del artículo 4 y el artículo 27 del Dto. 117 /94. |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la tarjeta del Archivo Temático [formato P-104] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☐ NO ☒ | Contiene la tarjeta del Archivo de Propietarios [formato P-105] en forma correcta (Art.14-c junto con el literal b) del artículo 4 del Dto. 117 /94). |
| SI ☐ NO ☒ | CUMPLE LOS REQUISITOS TÉCNICOS |

OBSERVACIONES Y OTROS: SI ☒ NO ☐ ver hoja(s) anexa(s)

Santa Fe de Bogotá, D.C., 00 11 24

EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202017

**DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA**

CONCEPTO TÉCNICO N° 1980

EXPEDIENTE N° 00-84455

IPC: D21H 11/20

Las siguientes son las observaciones que se desprenden del primer examen de forma:

Presentar el resumen con el objeto y la finalidad.

Incluir el extracto para la publicación conteniendo las principales reivindicaciones de la invención.

Anexar las tarjetas de archivo.

Examinador Técnico de Patentes

Código 202017

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

EXPEDIENTE 00-84455

AUTO 4018

DISPONE

ARTICULO PRIMERO: Conforme lo establece el artículo 22 de la Decisión 344 de la Comisión del Acuerdo de Cartagena, requérese al solicitante, para que dentro del plazo de treinta (30) días hábiles siguientes a la fecha de notificación del auto, presente respuesta a las observaciones o complemente los antecedentes señalados en el examen de forma.

ARTICULO SEGUNDO: Notificar por estado el presente auto, advirtiéndole que contra el no procede recurso alguno en la vía gubernativa.

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Bogotá D.C., a los _____

28 NOV. 2000

EL JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,

ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Bogotá D.C.,

130 NOV 2000

notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI _____ NO _____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA

202022

Carrera 13 No. 27-00 Pisos 5 y 10
Conmutador: 334 12 21
Fax: 281 31 25
Santa Fe de Bogotá, D.C., Colombia