

Pedro Castillo Pineda & Asociados

ABOGADOS

De este parecer es el Consejo de Estado cuando frente a poderes confendos a diferentes mandatarios , empleando la partícula "y/o", reconoce a todos como apoderados principales Cosa contraria sería al designarse Alvaro Castillo y Ximena Bonilla, caso en el cual es evidente que hay un orden de prelación que haría aplicable lo dispuesto por el artículo 66 del Código de procedimiento Civil

Visto lo anterior es evidente que cuando en un poder se emplea la partícula "y/o" al designar varios apoderados, todos los así designados deben ser considerados como apoderados o mandatarios principales sin que sea dable al interprete , o al destinatario del poder, designar o calificar a su simple arbitrio el carácter de apoderado principal o sustituto, porque como bien lo disponen los artículos 2153 del Código Civil, pueden designarse varios mandatarios sin que ello tenga que entenderse que el primero es el principal y los demás sustitutos Repito , esta, interpretación tendría lugar si en el texto del contrato de mandato se utilizará únicamente el término "y " o indiscriminadamente y no el de " y/o" , caso en el cual como se dijo, es clara la voluntad del mandante de designar varios mandatarios todos ellos ostentando la misma calidad

Por lo que hace relación al auto jurídico 4018 en cuanto a la sustitución del poder , además de lo expuesto me remito al artículo 2161 del Código Civil, en cuanto dispone que "El mandatario podrá delegar el encargo si no se le ha prohibido, " En los términos anteriores doy respuesta al auto jurídico y de conformidad pido se reconozca mi personería y se ordene el trámite del expediente

Atentamente,


MARCELA CASTILLO TORRES
T P 80331 C S Judicatura
C C 39 784 109 Usaquén

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

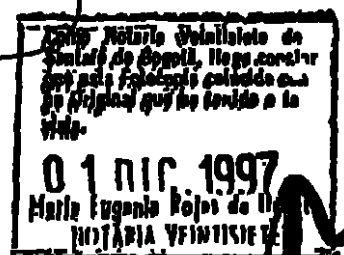
CERTIFICA

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 59º del 6 de marzo de 1978

La anterior certificación se expide a solicitud de la interesada quien se identificó con cedula 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



84702

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

#10
107 7



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 53 591 4

Anmeldetag: 8 November 1999

Anmelder/Inhaber: SCA Hygiene Products GmbH, Mannheim/DE

Bezeichnung: Metallvernetzbare, oxidierte cellulosehaltige
Faserstoffe und daraus hergestellte Produkte

IPC: D 21 H , D 06 Q

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung

München, den 23 Oktober 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Werner'.

Werner

SCA Hygiene Products GmbH
Sandhofer Str. 176
DE-68305 Mannheim

**Metallvernetzbare, oxidierte cellulosehaltige Faserstoffe
und daraus hergestellte Produkte**

Die vorliegende Erfindung betrifft metallvernetzbare oxidierte cellulosehaltige Faserstoffe und daraus erhältliche Produkte. Hierzu zählen insbesondere flächige Produkte wie Papiere oder Nonwoven. Ein besonders bevorzugter Aspekt der Erfindung betrifft Tissuepapiere und Tissueprodukte aus derartigen cellulosehaltigen Faserstoffen, die sich durch vorteilhafte Eigenschaften, insbesondere hinsichtlich ihrer Festigkeit und ihrem Verhalten gegenüber von außen einwirkender Feuchtigkeit auszeichnen. Die Erfindung stellt ferner Verfahren zur Herstellung der vernetzbaren oxidierten Faserstoffe und der daraus abgeleiteten Produkte bereit.

Flächige Produkte, die erfindungsgemäße cellulosehaltige Faserstoffe enthalten bzw. daraus hergestellt werden, können in unterschiedlichen Formen vorliegen und werden auch entsprechend unterschiedlich bezeichnet: So wird der Begriff "Vlies" wird im deutschsprachigen Raum in unterschiedlicher Weise gebraucht (vergl.hierzu: Handbuch der Papier- und Pappenfabrikation (Papierlexikon), Zweite Auflage, Band II, 1971, S. 1997 : ISBN 3 500 16 000 X). In der Fachsprache des Papiermachers gebraucht man den Begriff für die während der Blattbildung sich aus einer wässrigen Faserstoffsuspension bei gleichzeitiger Entwässerung auf einem oder zwischen zwei umlaufenden endlosen Sieben bildende feuchte Fasermatte. Man spricht dann vom feuchten Faservlies, dem initial gebildeten feuchten Blatt oder im Falle einer industriellen

Papiermaschine auch von der initial gebildeten, noch feuchten Papierbahn. Bei höheren Trockengehalten sind eher die Begriffe Blatt, Papierblatt oder Bahn beziehungsweise Papierbahn gebräuchlich.

Darüberhinaus sind die Begriffe Vlies und Vliesstoffe für eine breite Palette von Produkten in Anwendung, die in ihren Eigenschaften zwischen den Gruppen Papier, Karton, Pappe einerseits und den Textilprodukten andererseits angesiedelt sind und die heute unter dem Begriff "Nonwovens" (siehe ISO 9092 - EN 29092) zusammengefaßt werden. Für die Nonwoven-Erzeugung kommen eine Vielzahl unterschiedlichster Herstellungsverfahren wie z.B. die sogenannten airlaid - und die spunlaid - Verfahren aber auch sogenannte wetlaid - Verfahren zum Einsatz, wobei erstere als eine typische Auswahl aus den sogenannten Trockenlegeverfahren bei weitem überwiegen und die der Papiererzeugung ähnlichen Naßlegeverfahren eher eine Randgruppe bilden.

Die Nonwovens werden heute als eigenständige Produktgruppe verstanden. Nonwovens umfassen Vliese und Vliesstoffe und daraus hergestellte Fertigprodukte vielfach für den Hygienebedarf. Diese häufig textilähnlichen Verbundstoffe stellen sich als flexible poröse Flächengebilde dar, die nicht durch die klassische Methoden der Gewebebindung von Kette und Schuß oder durch Maschenbildung, sondern durch Verschlingung und/oder durch kohäsive und/oder adhäsive Verbindung typischer synthetischer Textilfasern, die z.B. in Form endloser oder mit endlicher Länge vorgefertigte Fäden, als *in situ* erzeugte synthetische Fäden oder in Form von Stapelfasern vorliegen können. Alternativ können sie aus Mischungen von synthetischen Fasern in Form von Stapelfasern und Naturfasern, z.B. pflanzlichen Naturfasern hergestellt werden (s. DIN 61 210 T2 vom Oktober 1988 sowie ISO 9092 - EN 29092).

"Papiere" sind ebenfalls flächige, jedoch im wesentlichen aus Fasern pflanzlicher Herkunft bestehende Werkstoffe, die durch Entwässerung einer Faserstoffaufschwemmung auf einem oder zwischen zwei endlosen umlaufenden Sieben und anschließendes Verdichten und Entwässern bzw. Trocknen des so entstehenden Faserfilzes gebildet werden (vgl. DIN 6730, May 1996). Die Norm grenzt den Bereich der flächenbezogenen Masse (Flächengewicht) für Papier auf kleiner / gleich 225 g/m^2 ein.

"Karton" wird in DIN 6730 analog zu Papier definiert, der Flächengewichtsbereich reicht allerdings von 150 g/m^2 bis 600 g/m^2 , d.h. es gibt hier eine Überschneidung gegenüber Papier. Der Begriff Karton ist nur im deutschsprachigen Raum üblich.

Der Begriff "Pappe" ist in DIN 6730 als Oberbegriff für Vollpappe und Wellpappe definiert und umfaßt Produkte im Flächengewichtsbereich oberhalb 225 g/m^2 .

Die "Tissue"-Erzeugung zählt aufgrund der grundlegenden Übereinstimmung der Herstellungsverfahren (Naßlegen) zu den Verfahren der Papiererzeugung. Die Tissue- oder besser die Rohtissueerzeugung, wenn das auf einer speziellen Papiermaschine der Tissue- oder Tissuepapiermaschine hergestellte einlagige (Zwischen-)Produkt gemeint ist, grenzt sich gegenüber der Papiererzeugung durch das extrem geringe Flächengewicht üblicherweise unter 40 g/m^2 und das sehr viel höhere spezifische Arbeitsaufnahmevermögen ab. Das spezifische Arbeitsvermögen ergibt sich aus dem Arbeitsvermögen, in dem das Arbeitsvermögen auf das Testprobenvolumen vor der Prüfung bezogen wird (Länge, Breite, Dicke der Probe zwischen den Klemmen vor Zugbeanspruchung). Darüberhinaus unterscheiden sich Papier und Tissuepapier generell, sowie Tissuepapiere, die sich vom Rohstoff, den chemischen Zusatzstoffen und den Herstellbedingungen unterscheiden hinsichtlich des E-Moduls,

der das Spannungs-Dehnungsverhalten dieser flächigen Produkte als Materialkenngröße charakterisiert.

Das hohe spezifische Arbeitsaufnahmevermögen eines Tissue resultiert aus der äußeren oder inneren Kreppung. Die erstere wird durch Stauchung der auf einem Trockenzylinder haftenden Papierbahn durch die Einwirkung eines Kreppschabers oder im letzteren Fall durch Geschwindigkeitsdifferenz zwischen zwei Sieben ("Fabrics") erzeugt. Hierdurch wird die noch feuchte, plastisch deformierbare Papierbahn durch Stauchung und Scherung innerlich aufgelockert und damit bei Beanspruchung dehnfähiger als ein nicht gekrepptes Papier. Aus dem hohen spezifischen Arbeitsaufnahmevermögen (s. DIN EN 12625-4 und DIN EN 12625-5) resultieren die meisten der für Tissue und Tissueprodukte üblichen Gebrauchseigenschaften.

Ein Beispiel für Papiere und Papierprodukte sind Hygienepapiere, insbesondere Tissuepapiere und daraus hergestellte Hygieneprodukte (Tissueprodukte), die z.B. bei der Körperpflege und -hygiene, im Haushalt, der Industrie, im Institutionellen Bereich bei den unterschiedlichsten Reinigungsvorgängen zum Einsatz kommen. Sie dienen zur Aufnahme von Flüssigkeiten, zur Dekoration, zur Verpackung oder auch nur als Unterlagsmaterial, wie etwa in der ärztlichen Praxis oder einem Krankenhaus üblich. Hygieneprodukte in ihrer breiten Vielfalt zählen heute zu den Produkten des täglichen Bedarfs.

Zu den Hygienepapieren zählt man vorrangig sämtliche trockenekreppte Tissuepapiere aber auch naßgekreppte Papiere sowie Zellulose- oder Zellstoffwatten.

Als "Tissuepapiere" oder besser als Rohtissuepapiere beschreibt man im allgemeinen die von der Papiermaschine kommenden einlagigen Zwischenprodukte aus leichtem, in der Regel auf einem sogenannten Yankee-Zylinder mit Hilfe eines

Kreppschabers trockenengekrepptem Papier. Dabei kann das einlagige Rohtissue aus jeweils einer oder aus mehreren Schichten aufgebaut sein.

Als "Tissueprodukte" bezeichnet man sämtliche aus Rohtissue hergestellten ein- oder mehrlagigen Endprodukte, die auf die Bedürfnisse des Endverbrauchers ausgerichtet, d.h. mit unterschiedlichstem Anforderungsprofil konfektioniert sind.

Typische Eigenschaften von Tissuepapieren sind die gute Fähigkeit, Zugspannungsenergie zu absorbieren, ihre Drapierbarkeit, eine gute textilarartige Flexibilität, Eigenschaften, die oft als Knüllweichheit bezeichnet werden, eine hohe Oberflächenweichheit, ein hohes spezifisches Volumen mit einer fühlbaren Dicke, eine möglichst hohe Flüssigkeits- Absorptionsfähigkeit und je nach Anwendung eine geeignete Naß- und Trockenfestigkeit sowie ein interessantes optisches Erscheinungsbild der äußeren Produktoberfläche. Aufgrund dieser Eigenschaften werden Tissuepapiere beispielsweise als Wischtücher, Sanitärprodukte (z.B. Toilettenpapiere), als Papiertaschentücher, als Kosmetiktücher oder als Servietten eingesetzt.

In den Anwendungsbereich der Erfindung fallen jedoch auch solche Materialien oder Produkte, die in Fachkreisen als "Fluff"-Produkte bezeichnet werden, wie beispielsweise Absorptionsmaterial für Windeln, Artikel der Frauenhygiene einschließlich Binden, Tampons, Slips oder Inkontinenz-Artikel für Erwachsene und ähnliches.

Papiere und Papierprodukte sind im nassen und trockenen Zustand oft sehr unterschiedlichen Festigkeitsanforderungen ausgesetzt. Beispielsweise muß bei Verpackungspapier gewährleistet sein, daß es auch bei Regeneinwirkung seine Festigkeit zumindest für eine bestimmte Zeit beibehält. Andererseits sollte sich Toilettenpapier - einige Zeit nach Gebrauch - in Wasser auflösen, um eine Verstopfung der

Abwassersysteme zu verhindern. Gleichzeitig darf Toilettenpapier während des Gebrauchs, d.h. dann, wenn es erst kurzzeitig mit der Feuchtigkeit der Exkremente in Berührung gekommen ist, seine Festigkeitseigenschaften noch nicht einbüßen.

Eine allgemeine Übersicht über die Faserstoff- und Papiererzeugung findet sich bei Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991 (5.Auflage), Band A18, "Paper and Pulp", 545 bis 691.

Zur Beschreibung der Festigkeitseigenschaften von Papieren unterscheidet man im Stand der Technik daher oft zwischen der "Trockenfestigkeit", der "Initialen Nassfestigkeit", der "Temporären" und der "Permanenten" Nassfestigkeit eines Papiers. Dies gilt auch für Tissuepapiere und Tissueprodukte.

Die Trockenfestigkeit wird generell ähnlich, im Falle Papier üblicherweise nach DIN EN ISO 1924-2, Papier und Pappe, Bestimmung von Eigenschaften bei zugförmiger Belastung. Teil 2: Verfahren mit konstanter Dehngeschwindigkeit, April 1995, (ISO 1924-2 : 1994) bestimmt. Im Falle Tissuepapier und Tissueprodukte wird nach DIN EN 12625 - 4, Tissue- Papier und Tissue- Produkte - Teil 4: Bestimmung der breitenbezogenen Bruchkraft, der Bruchdehnung und des Arbeitsaufnahmevermögens, Januar 1999 geprüft.

Der Begriff der Initialen Naßfestigkeit wurde ursprünglich ausschließlich für die Charakterisierung von Halbstoffen für die Papiererzeugung wie Holzschliff verwendet, später auch auf Zellstoff ausgedehnt. Die Initiale Naßfestigkeit wird hierbei an einem auf dem Rapid- Köthen- Gerät erzeugten Probestreifen von 100 g/m² gemäß Zellcheming Merkblatt VI/6 ermittelt.

In ähnlicher Weise werden der initiale Naßzugfestigkeitsindex, das initiale Naßzugdehnungsverhalten

und der initiale Naßfestigkeits- Energieabsorptionsindex eines naßgepressten Laborblattes nach SCAN M 11 und SCAN M 12 ermittelt, mit dem Unterschied, daß in diesen Fällen die Probestreifen der erhaltenen Laborblätter nach den üblichen Methoden der Festigkeitsprüfung mit einer elektronischen Zugprüfmaschine geprüft werden, ohne ein spezielles Prüfgerät zu erfordern (s. Werner Franke (Hrsg), Prüfung von Papier, Pappe, Zellstoff und Holzstoff, Band 3, Physikalisch- technologische Prüfung der Papierfaserstoffe, S.86- 87, Springer- Verlag, ISBN 3-540-55896-9).

Die Initiale Nassfestigkeit charakterisiert ursprünglich die Festigkeit nach der Blattbildung, insbesondere ist hiermit die Festigkeit der initial gebildeten feuchten Papierbahn zum Zeitpunkt des ersten freien Transfers z.B. von der Siebpartie zu einer nachfolgenden Pressenpartie gemeint.

Im neueren Stand der Technik ist eine gegenüber dem Vorherigen weitergehende Definition der Initialen Naßfestigkeit in Gebrauch. Sie dient im wesentlichen als Kenngröße zur Charakterisierung des Festigkeitsverhaltens von wiederbefeuchteten Papieren, Papierprodukten und von Tissuepapieren sowie Tissueprodukten. Sie wird als Zugfestigkeit eines über eine bestimmte Zeit gewässerten Papiers ermittelt.

So definiert WO 97/36052 und US 5,760,212 die Initiale Naßfestigkeit zwar mit Hilfe der üblichen Naßfestigkeitsbestimmung vergleichbarer Meßverfahren. Hier entspricht aber die sogenannte Initiale Naßfestigkeit der Naßfestigkeit eines Prüflings (Probestreifens) aus einem unter standardisierten Bedingungen hergestellten Probeblattes vorgegebenen Flächengewichtes, ermittelt nach vorausgegangener Wässerung des Probestreifens mit einem genormten Zugprüfmeßgerät unter standardisierten Prüfbedingungen.

Als weitere Kriterien zur Beurteilung der Festigkeit eines Produktes nach dem Wiederbefeuchten (Naßfestigkeit) und damit als Kriterien für dessen Verwendbarkeit in der täglichen Praxis (beispielsweise das Auflöseverhalten eines Toilettenpapiers nach dessen Benutzung, um ein Verstopfen der Rohrleitungen zu vermeiden), werden in den zuvor genannten Druckschriften Begriffe Temporäre und Permanente Naßfestigkeit zusätzlich zu der Initialen Naßfestigkeit eingeführt und verwendet. Als Unterscheidungskriterien zwischen der Initialen, der Temporären und der Permanenten Naßfest dienen hierin die Wässerungsdauer und die Abnahme der Naßfestigkeit über der Zeit.

Als Kriterium zur Bewertung der Temporären Naßfestigkeit wird in diesen Druckschriften rechnerisch aus Meßwerten eine Abnahmerate bestimmt, indem man die Differenz aus der sogenannten Initialen Naßfestigkeit als der Naßfestigkeit nach 5 s Wässerungsdauer und der Naßfestigkeit nach 30 min Wässerungsdauer für Proben bildet, die zur Erhöhung der Naßfestigkeit in irgendeiner Art z.B. durch Zugabe eines Naßfestmittels oder durch Modifikation des Faserstoffes vorbehandelt wurden. Analog hierzu wird die Differenz der entsprechenden Messungen für unbehandelte Proben ermittelt. Abschließend wird die Differenz der Festigkeiten der behandelten Proben ins Verhältnis zu der Differenz der Festigkeiten der unbehandelten Proben gesetzt und in Prozent ausgedrückt.

Vereinfacht bedeutet dies, daß unter Temporärer Naßfestigkeit der Festigkeitsabfall eines Papier- oder eines Tissuepapierblattes oder eines Tissueproduktes zu verstehen ist, der sich nach einem Wiederbefeuchten des Papiers, des Tissuepapiers oder des Tissueproduktes nach Ablauf einer durch Definition vorzugebenden Zeitspanne der Feuchtigkeitseinwirkung (Wässerung) meßtechnisch mit Hilfe einer Standard-Prüfmethode feststellen läßt.

Papier befeuchtet, bricht das Wasser die Wasserstoffbindungen auf und verringert folglich die Festigkeit des Papiers.

Es existieren zwei wichtige, bereits seit längerer Zeit angewandte Techniken zur Erhöhung der Nassfestigkeit von Papierprodukten. Eine Technik verhindert, beispielsweise durch Aufbringen eines wasserabweisenden Materials auf die Fasern, dass das Wasser die Wasserstoffbindungen erreicht und aufbricht. Die zweite Vorgehensweise besteht darin, das Papier mit Additiven bzw. Reagenzien versehen, die die Bildung von Zwischenfaserbindungen bereits während der Herstellung durch Zugabe in der Masse fördern.

Zum Erhöhen der Nassfestigkeit gemäß der zweiten Technik setzt man beispielsweise Poly(ethylenimine), Polyamid-Epichlorhydrin-Harze und Harnstoff- oder Melamin-Formaldehydkondensate ein. Der Einsatz solcher Kunstharze führt zu einer permanenten Nassfestigkeit. Andererseits kann aber auch durch den Zusatz von in Wasser löslichen Stärken oder Stärkederivaten eine gesteigerte Nassfestigkeit erreicht werden. Dieser Effekt ist jedoch lediglich temporär und wird geringer, sobald das Stärkederivat in Lösung geht. Zusätzlich zu den genannten Additiven werden auch modifizierte lösliche Cellulosederivate als Nassfestmittel eingesetzt. So ist z.B. der Zusatz von Carboxymethylcellulose als Additiv neben den genannten Polyamid-Epichlorhydrin-Harzen gebräuchlich.

Um Cellulosefasern gemäß der zweiten Technik miteinander zu verbinden und die Festigkeit so zu erhöhen, lehrt US-5 873 979 die Umsetzung der Hydroxyfunktionen der Cellulose mit einer C2-C9-Dicarbonsäure.

Ein ähnlicher Ansatz besteht in der Vernetzung der Hydroxyfunktionen der Cellulose über Metallatome. Dies wird beispielsweise von GB-1 385 895 gelehrt, welches ein Verfahren zum Erhöhen der Festigkeit von faserförmigen cellulosehaltigen Materialien durch Zugabe von Zirkonium-

Verbindungen betrifft. JP-A-63-211399 lehrt die Zugabe einer Zirkonium-Verbindung zu einer Aufschlämmung aus Zirkoniafasern und Cellulosefasern bei der Nasspapier-Herstellung. Die daraus resultierende Zirkonia-Papierlage ist weich und als Verpackungsmaterial leicht zu handhaben. Gemäß JP-A-6-17399 wird eine Zirkonium-Verbindung (vorzugsweise Ammonium-Zirkonium-Carbonat (AZC)) zu einer Zellstoff-Aufschlämmung gegeben, um die Haftung von viskosen Begleitanteilen an der Papiermaschine zu verringern und deren Betrieb zu verbessern, und um Mikrovorsprünge auf der Oberfläche des Basispapiers zu erzeugen und auf diese Weise die Tiefdruckeigenschaften zu verbessern, ohne die Zwischenlagenfestigkeit abzusenken. SU-A-1 268 649 und SU-A-1 268 648 offenbaren ein Vernetzungsmittel auf der Basis eines wasserlöslichen, hydroxyhaltigen Polymers, z.B. Stärke oder Carboxymethylcellulose und eines wasserlöslichen Zirkoniumsalzes, das in Kombination mit einer Polyacrylamid-Behandlung die mechanische Festigkeit von Papier erhöht. US-4 647 505 lehrt die Behandlung von Cellulosefasern, z.B. Holzzellstoff mit Titan und/oder Zirkonium-Verbindungen, um deren Eignung als Verstärkungsmittel in Zementprodukten zu erhöhen.

Modifizierte Techniken zur Festigkeitssteigerung von Papieren im nassen Zustand werden in den Anmeldungen WO 97/36051, WO 97/36053, WO 97/36037, WO 97/36054 und WO 97/ gelehrt.

WO 97/36051 beschreibt temporär nassfeste Papiere, die man durch Verknüpfen eines Polyhydroxypolymers (z.B. Cellulose) mit 1,2-disubstituierten Alkencarbonsäure, oxidativer Spaltung der Doppelbindung der Alkencarbonsäure zu Aldehydfunktionen und Vernetzung der Hydroxygruppen des Polyhydroxypolymers mit den Aldehydfunktionen erhält.

WO 97/36053 beschreibt ein Papierprodukt mit temporärer Nassfestigkeit, welches (a) cellulosische Fasern und (b) ein Bindemittel umfasst, das (b-1) ein Polyaldehydpolymer und (b-

11) ein wasserlösliches Polysaccharid mit cis-OH-Gruppen umfasst.

WO 97/36037 beschreibt die Aldehyd-modifizierten cellulosischen Fasern, die dem Papierprodukt gemäß WO 97/36051 zugrunde liegen.

WO 97/36054 offenbart eine Verbindung, die Papieren temporäre Nassfestigkeit verleiht und die das Ozonoxidaionsprodukt (Aldehydgruppen enthaltend) eines Polysaccharides umfasst, in dem die OH-Gruppen in mindestens einer sich wiederholenden Einheit des Polysaccharides cis-ständige OH-Gruppen sind. Dieses Dokument beschreibt auch ein Papierprodukt, das cellulosische Fasern in Kombination mit obiger Verbindung umfasst und ein Verfahren zum Herstellen der Verbindungen des Papiers.

WO 97/36052 beschreibt ein Papier mit initialer Nassfestigkeit, das

(a) cellulosische Fasern mit freien Aldehydgruppen umfasst, die aus cellulosischen Fasern stammen, die ein Polysaccharid (vorzugsweise Galactose und/oder Mannose) umfassen, in dem die OH-Gruppen von mindestens einem Teil der sich wiederholenden Einheiten cis-ständige OH-Gruppen sind, in Kombination mit

(b) einem wasserlöslichen Polymer mit funktionellen Gruppen, die mit den Aldehydgruppen reagieren können.

Da Cellulose trans-ständige OH-Gruppen aufweist, besteht der Trick der Erfindung darin, den Hemicelluloseanteil von Zellstoffen, die einen hohen Anteil an Hemicellulose aufweisen, zu oxidieren und das Oxidationsprodukt als "Bindemittel" zu verwenden. Hemicellulosen leiten sich von (Poly)sacchariden mit cis-ständigen OH-Gruppen ab (z.B. Galactose, Mannose), die schnell zu Aldehydgruppen oxidiert

werden und dann gemäß der Lehre diese Dokuments (Hemi)acetalbindungen ausbilden können, die das Papier zusammenhalten.

In den fünf zuvor beschriebenen Anmeldungen wird die Vermutung ausgesprochen, dass die erzielte temporäre Nassfestigkeit auf der Ausbildung von (Hemi)acetal-Bindungen zwischen den Hydroxygruppen der Cellulose und den erzeugten Aldehydfunktionen zurückzuführen ist, die den Produkten eine höhere Festigkeit als reine Wasserstoff-Brückenbindungen verleihen, aber dennoch bei Kontakt mit Wasser relativ schnell aufbrechen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher,

- einen cellulosehaltigen Faserstoff, der zu Papier/Nonwoven- (Produkten) mit geeigneten Festigkeitsparametern führen kann,
- und die Herstellungsverfahren für diesen Faserstoff, das Papier/Nonwoven, und die Papier/Nonwovenprodukte bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch einen vernetzbaren cellulosehaltigen Faserstoff gelöst, in dem OH-Funktionen am C(6) der Glucoseinheit der Cellulose zu Aldehyd- und/oder Carboxylgruppen oxidiert sind, die mit einem Metall, ausgewählt aus Übergangsmetallen der Gruppen IVa, Va, VIa, VIIa und VIIIA, Zink und Aluminium vernetzbar sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Papier/Tissuepapier/Nonwoven, wobei das Tissuepapier im Rahmen der Erfindung eine besonders bevorzugte Ausführungsform des Papiers bildet, das den vernetzten Faserstoff enthält; und ein Papier/Nonwovenprodukt, insbesondere ein Tissueprodukt, das aus mindestens einer Lage des erfindungsgemässen Papiers/Tissuepapiers/Nonwovens besteht.

Jede Lage kann dabei aus einer oder mehreren Schichten bestehen, die den erfindungsgemäßen Faserstoff umfassen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind schließlich auch Verfahren zur Herstellung der Fasern, des Papier/Nonwovens und des Papier/Nonwovenprodukts.

VERNETZBARER CELLULOSEHALTIGER FASERSTOFF

In dem erfindungsgemäßen cellulosehaltigen Faserstoff sind Hydroxygruppen am C(6) von Glucoseeinheiten der Cellulose zu Aldehyd- und/oder Carboxygruppen oxidiert und mit einem Metall, ausgewählt aus Übergangsmetallen der Gruppen IVa, Va, VIa, VIIa und VIIIa, Zink und Aluminium vernetzbar.

Dies schließt nicht aus, daß das Metall auch OH-Funktionen der Cellulose vernetzt. Erfindungsgemäß ist es auch nicht ausgeschlossen, daß neben C(6)- Aldehyd- und/oder Carboxygruppen weitere oxidierte Funktionen in der Cellulose vorliegen.

Unter Cellulose wird hier der langkettige in 10%iger (Gew.-%) NaOH unlösliche Faseranteil (R_{10} -Anteil) verstanden, der in älterer Literatur auch als α -Cellulose bezeichnet wird (zur Bestimmung des R_{10} -Werts s. ASTM Verfahren D1695, Annual Book of ASTM standards, Section 15, Vol 15.04, American Society for Testing and Materials, Philadelphia 1983 und "Cellulose Chemistry and its Applications", Herausgeber T.P.Nevell und S.H. Zeronian, Ellis Harwood Pub., West Sussex, England 1985, S.16ff).

Vorzugsweise liegt der Celluloseanteil (R_{10} -Wert) bei mindestens 50%, insbesondere mindestens 85 %, bezogen auf das Gesamtgewicht des ofentrockenen Faserstoffs (Die Angabe "ofentrocken (otro)" bezieht sich auf die Bestimmung des Trockengehaltes von Faserstoff/Zellstoffproben entsprechend DIN EN 20638). Werte von mindestens 90%, insbesondere mindestens 95% sind stärker bevorzugt.

In den Zellen, insbesondere von verholzten Pflanzen, liegt Cellulose in einem Anteil von bis zu 50% der Masse vor, während Hemicellulosen und Lignin artspezifisch in wechselnd großen Anteilen die verbleibenden 50% der Masse der verholzten Pflanze ausmachen. (siehe Dietrich Fengel und Gerd Wegener, Chemistry, Wood, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter (1984))

Die erfindungsgemäß zur Oxidation/Vernetzung einsetzbaren Zellstoffe unterliegen keinen spezifischen Begrenzungen hinsichtlich des Polymerisationsgrades (DP) der Glucosemoleküle in der Cellulose, der Wandschicht der pflanzlichen Zelle, aus der die Cellulose stammt, der Art der pflanzlichen Zelle, aus der die Cellulose stammt, etc., wobei es jeweils herkunftsspezifische Unterschiede gibt. Da der Aufbau der pflanzlichen Zellwand inhomogen ist und diese Inhomogenität klare Merkmale einer Schichtung (Textur) aufweist, können einzelne Zellwandschichten eindeutig voneinander unterschieden werden. Weiterhin kann hinsichtlich der Art der pflanzlichen Zelle unterschieden werden. So kommen in cellulosischen Faserstoffen neben Tracheiden bzw. Fasertracheiden auch u. a. Gefäßzellen oder auch Libriformfasern oder auch parenchymatische Zellen vor. Hinsichtlich der Schichtung gibt es bei den verschiedenen pflanzlichen Zellen erhebliche Unterschiede.

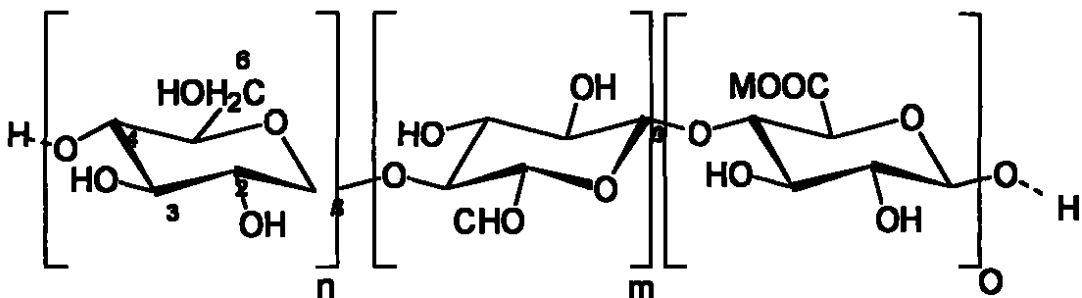
Die Cellulose im cellulosehaltigen Faserstoff hat vorzugsweise ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von 3000 bis 1 Mio. g/mol, insbesondere 3000 bis 10000 g/mol.

Ein wesentliches Merkmal der Erfindung ist es, dass die Cellulose selbst, und nicht nur Begleitanteile des cellulosehaltigen Faserstoffs (z.B. Hemicellulose in Zellstoff), Aldehyd- und/oder Carboxylgruppen aufweist.

Der Querschnitt der pflanzlichen Zellen, die den erfindungsgemäßen Faserstoff bilden, und das Verhältnis von Wand zu Lumen kann aufgrund der Morphologie der Pflanze in weiten Grenzen schwanken. Dies wird dadurch verursacht, daß zwischen verschiedenen Zellen innerhalb einer Pflanze unterschieden werden kann (s. Dietrich Fengel u. Gerd Wegener; Wood, Walter de Gruyter (1984) S. 12, Tab. 2-2). Bei Gymnospermen und den meisten Angiospermen wird dies durch die Bildung von Früh- und Spätholz sowie die Bildung von Reaktionsholz verursacht. Die Bildung von Reaktionsholz erfolgt bei Angiospermen auf der Druckseite, während es bei Gymnospermen auf der Zugseite gebildet wird. Typisch ist, daß bei Reaktionsholz das Verhältnis von Wand zu Lumen verglichen mit anderen Pflanzenzellen deutlich größer, d.h. der verbleibende Lumendurchmesser dieser Zellen deutlich kleiner ist.

Hinzukommt, wie zuvor erwähnt, daß innerhalb der Wand der pflanzlichen Zelle hinsichtlich einer Schichtung differenziert werden kann. Diese Schichtung ist bei starker Vergrößerung selbst im sichtbaren Licht darstellbar (s. Dietrich Fengel u. Gerd Wegener; Wood, Walter de Gruyter (1984) S. 13, Abb. 2-12 b; S. 15, Abb. 2-14)

Der erfindungsgemäße Faserstoff ist durch Aldehyd- und/oder Carboxylgruppen am C(6) der Glucoseeinheit der Cellulose gekennzeichnet. Eine ausschließlich am C(6) oxidierte Cellulosekette lässt sich durch die folgende Formel beschreiben.



worin die obigen Einheiten statistisch über die Kette verteilt sein können, M Wasserstoff oder ein Kation ist, und n, m und o 0 oder eine ganze Zahl ≥ 1 sein können, unter der Voraussetzung daß m und/oder o nicht 0 ist.

Der Gesamtgehalt an Aldehyd- und/oder Carboxylgruppen am C(6) beträgt vorzugsweise mehr als 50 bzw. mehr als 100 $\mu\text{mol/g}$ Trockengewicht (otro) des Faserstoffs, insbesondere mehr als 150 $\mu\text{mol/g}$. Werte von mehr als 200 $\mu\text{mol/g}$, insbesondere mehr als 250 $\mu\text{mol/g}$ sind noch stärker bevorzugt.

Der Gehalt an oxidierten Gruppen in dem erfindungsgemässen Faserstoff lässt sich analytisch wie in den Beispielen erläutert bestimmen.

Das vernetzende Metall in dem erfindungsgemässen Faserstoff wird ausgewählt aus Übergangsmetallen der Gruppen IVa, Va, VIa, VIIa und VIIa, Zink und Aluminium. Es ist vorzugsweise nicht toxisch und nicht färbend. Die Verwendung von Zirkonium bzw. Aluminium ist bevorzugt.

ERFINDUNGSGEMÄSSES PAPIER/TISSUEPAPIER/NONWOVEN

Das erfindungsgemässe Papier/Nonwoven umfasst den erfindungsgemässen vernetzten Faserstoff. Ferner kann man gegebenenfalls andere Fasern in Mengen von vorzugsweise bis zu 95 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht (otro) des Papiers/Tissuepapiers/Nonwovens beimengen.

Auch wenn es erfindungsgemäss möglich ist, eine Festigkeitssteigerung ohne Nassfestmittel zu erzielen, kann im Einzelfall die Zugabe von Nassfestmitteln sinnvoll sein, um eine weitere Verbesserung der Festigkeitseigenschaften zu erzielen (bevorzugter Maximalgehalt 20% Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht des otro Papiers/Tissuepapiers/Nonwovens). Beispiele für geeignete Nassfestmittel sind: Carboxymethylcellulose, PAE (Polyamin-amido-epichlorhydrin-

Harz), Polyacrylamid, Harnstoff-Formaldehyd-Harze und deren Vorpolymerisate, Melamin-Formaldehyd-Harz und deren Vorpolymerisate aber auch Phenol-Formaldehyd-Harze und deren Vorpolymerisate.

Das erfindungsgemäße Papier/Nonwoven ist vorzugsweise ein Hygienepapier, insbesondere ein Tissuepapier. Es hat vorzugsweise ein Flächengewicht von bis zu 225 g/m². Bei einem Tissuepapier (einlagig) liegt das Flächengewicht üblicherweise bei mindestens 8 g/m², vorzugsweise bei 10 bis 60 g/m², stärker bevorzugt bei 13 bis 40 g/m², insbesondere 15 bis 30 g/m².

Der Ausdruck "Papier/Nonwoven", bzw. "Tissuepapier" wird hier für flächige Produkte mit einer, mindestens aus einer Schicht bestehenden Lage mit einem Anteil von vorzugsweise mindestens 10 %, weiter bevorzugt von mindestens 20 %, weiter bevorzugt mindestens 30 %, noch weiter bevorzugt mindestens 50 %, am meisten bevorzugt von mindestens 70 % des erfindungsgemäßen Faserstoffs verwendet, die jedoch je nach Herstellungsverfahren mehrere Schichten, vorzugsweise 1 - 10 Schichten aufweisen kann (Der im folgenden Abschnitt erläuterte Begriff "Papier/Nonwoven-Produkt" wird für flächige (End)-Produkte mit einer oder mehreren Lagen verwendet. Jede Lage besteht mindestens aus einer Schicht; jede Schicht kann von ihrer stofflichen Zusammensetzung unterschiedlich sein). Der Ausdruck "Schichten" bezieht sich auf eine Änderung physikalischer und/oder chemischer Eigenschaften senkrecht zur Schichtebene, hervorgerufen z.B. durch die Verwendung unterschiedlicher Faserrohstoffe je Schicht, wie sie z.B. durch gezielte Faserzuführung am Stoffauflauf der Papiermaschine möglich ist. Üblicherweise verfügen Stoffaufläufe von Papier- oder Tissuemaschinen über ein-, zwei-, oder dreischichtige Stoffaufläufe, so daß eine sehr gezielte Schichtung innerhalb der Lage möglich ist, was zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften führt. Innerhalb der Schicht und zwischen den Schichten sind sind

die Fasern über Wasserstoffbrückenbindungen, und/oder kovalente Bindungen und/oder andere denkbare chemische und physikalische Kräfte in der Art miteinander verbunden, daß eine zerstörungsfreie Trennung der Schichten nicht mehr oder nur schwer möglich ist. Der Begriff "Lage" beschreibt andererseits das aus einer oder mehreren Schichten bestehende flächige Faserstoffprodukt, wie es üblicherweise auf der Papiermaschine, insbesondere der Tissue-Papiermaschine, oder bei der Nonwovenherstellung als zusammenhängende Bahn gewonnen wird. Üblicherweise werden bei einem aus mehreren Lagen bestehenden flächigen Faserstoffprodukt diese Lagen nach dem Trocknen der Bahn zusammengeführt. Der Ausdruck "Lagen" wird somit dann verwendet, wenn eine Trennung leicht möglich ist (beispielsweise lassen sich die meisten mehrlagigen Papiertaschentücher durch Auseinanderziehen in die einzelnen Lagen auftrennen).

Das erfindungsgemässe Papier/Nonwoven (insbesondere Tissuepapier) zeigt die folgenden Festigkeitsparameter, die sich jeweils auf Messungen an einer "Lage" beziehen.

Die Nassreisslänge des erfindungsgemässen Papiers/Tissuepapiers/Nonwovens ist aus den anfangs dargelegten Gründen geringer als die Trockenreisslänge. Vorzugsweise liegt die Nassreisslänge bei mehr als 90 m, stärker bevorzugt bei mehr als 470m, insbesondere mehr als 750m. Die Nassreisslänge entspricht der (theoretischen) Länge einer nassen Papierbahn, bei der diese unter ihrem eigenen Gewicht reißen würde.

Das erfindungsgemässe Papier hat eine Zugfestigkeit (breitenbezogene Bruchkraft) im trockenen Zustand von vorzugsweise mehr als 20 N/15mm, stärker bevorzugt mehr als 25 N/15mm, am stärksten bevorzugt 50 bis 70 N/15mm.

Das erfindungsgemässe Papier hat eine Zugfestigkeit (breitenbezogene Bruchkraft) im nassen Zustand von

vorzugsweise mehr als 1,25 N/15mm, stärker bevorzugt mehr als 5 N/15mm, am stärksten bevorzugt 9 bis 15 N/15mm.

Die Werte für Nassreisslänge und die Zugfestigkeit (nass, trocken) beziehen sich auf die in den Beispielen angegebenen Messverfahren.

Die erzielten Zugfestigkeitswerte können beispielsweise in Abhängigkeit vom gewählten Ausgangsprodukt (Zellstoff), dem Flächengewicht des Papier/Tissuepapiers/Nonwovens, der Art und Menge des Oxidationsmittels und der Art und Menge des Vernetzungsmittels variieren. In jedem Fall ermöglicht es jedoch die Erfindung, die absolute und relative Nassfestigkeit im Vergleich zu einem unbehandelten cellulosischen Faserstoff, insbesondere Zellstoff zu erhöhen. Die relative Nassfestigkeit ist der Quotient aus der Nasszugfestigkeit und der Trockenzugfestigkeit und gibt an, in welchem Mass ein Papier/Tissuepapier oder Papierprodukt/Tissueprodukt seine Festigkeit nach dem Befeuchten mit Wasser behält. Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, Papiere mit relativen Nassfestigkeiten von vorzugsweise mindestens 5 %, insbesondere mehr als 12 % zu erzielen. Werte von mehr als 20% bzw. mehr als 40% sind noch stärker bevorzugt.

Der WRV-Wert des zur Herstellung des Papiers eingesetzten ligno-cellulosischen Faserstoffs beträgt ohne vorherige mechanische Behandlung (Mahlung) vorzugsweise 50 - 250 %, insbesondere 100 - 160 %. Der WRV (water retention value)-Wert wurde, wie in den Beispielen angegeben, berechnet.

ERFINDUNGSGEMÄSSES PAPIER/TISSUEPAPIER/NONWOVENPRODUKT

Das erfindungsgemässe Papier/Tissuepapier/Nonwovenprodukt besteht aus mindestens einer Lage des erfindungsgemässen Papiers/Tissuepapiers/Nonwovens. Vorzugsweise ist es ein Hygienepapierprodukt, insbesondere ein Tissueprodukt.

Tissueprodukte enthalten eine oder mehrere Lagen, vorzugsweise 1-10 Lagen, stärker bevorzugt 2 bis 6, insbesondere 2 bis 4 Lagen.

Das Tissueprodukt ist vorzugsweise

- ein Wischtuch, z.B. Wischpapier, ein Windschutzscheiben-Wischtuch, ein Wischtuch für industrielle Anwendungen, ein Handtuch, oder ein Wischtuch für den Gebrauch im Haushalt, z.B. Küchenpapier;
- ein Sanitärprodukt, z.B. Toilettenpapier (auch feucht);
- ein Papiertaschentuch (auch feucht);
- ein Haushaltstuch, z.B. Küchentücher;
- ein Handtuch;
- ein Tuch für den Gebrauch im Gesicht, z.B. ein Abschminktuch (facial) bzw. Kosmetiktuch,
- eine Serviette;
- Bettwäsche;
- ein Kleidungsstück, z.B. Wegwerfkleidung für Krankenhaus- oder Küchenbedienstete.

Toilettenpapiere, Papiertaschentücher und Kosmetiktücher können durch Lotionierung veredelt sein, z.B. durch Applikation von Lotionen mit weichheitsteigernden und/oder hautpflegenden oder anderen kosmetischen Wirkstoffen.

132
129 29

Das erfindungsgemässe Papier/Tissuepapier/Nonwovenprodukt, insbesondere Tissueprodukt, kann als Bogen, als Einzelblatt oder als Rolle, ggf in Blätter unterteilt, vorliegen. Es kann gefaltet oder ungefaltet sein, geprägt oder ungeprägt, bedruckt oder unbedruckt sein, perforiert oder nicht perforiert und/oder einem Endverarbeitungsschritt (Finishing), z.B. durch Aufbringen von Lotionen, unterzogen worden sein.

Die mechanischen Eigenschaften des Papier/Tissue/Nonwovenprodukt entsprechen bei Produkten mit einer Lage den zuvor angegebenen Werten. Die Festigkeitswerte erhöhen sich mit zunehmender Lagenzahl.

Das erfindungsgemässe Papier/Tissuepapier/Nonwovenprodukt hat bei nur einer Lage vorzugsweise die zuvor angegebenen Flächengewichte. Bei mehreren Lagen erhöht sich das Flächengewicht entsprechend mit der Lagenzahl.

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER FASERN, DES PAPIERS/TISSUEPAPIERS/NONWOVENS UND DES PAPIER/TISSUEPAPIER/NONWOVENPRODUKTES

Die Herstellung des erfindungsgemässen Faserstoffs und der daraus erhältlichen Produkt erfordert das

(A) Oxidieren der OH-Funktionen am Glucose-C(6) der Cellulose im cellulosehaltigen Faserstoff zu Aldehyd- und/oder Carboxygruppen, und

(B) das Vernetzen des oxidierten Faserstoffes mit einem metallhaltigen Vernetzungsmittel, ausgewählt aus Übergangsmetallen der Gruppen IVa, Va, VIa, VIIa und VIIIa, Zink und Aluminium.

Die Stoffdichte der zur Oxidation eingesetzten Fasern beträgt üblicherweise 0,05 bis 30%, insbesondere 0,05 bis 5%,

ausgedrückt als Trockengewicht der Fasern (otro) pro Gewicht des Mediums. Das Oxidationsmedium ist vorzugsweise wässrig; andere Oxidationsmedien, z.B. Kombinationen aus Wasser und einem wassermischbaren Lösungsmittel, z. B. Alkohol, sind jedoch auch einsetzbar, solange das wassermischbare Lösungsmittel nicht vom Oxidationsmittel angegriffen wird.

Die Menge des Oxidationsmittels beträgt vorzugsweise 0,005 bis 70 Gew.%, insbesondere 0,05- 50 Gew.%, stärker bevorzugt 0,05-30 Gew.-%, insbesondere 0,05-15 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht (otro) des Faserstoffs.

Die Oxidation wird je nach eingesetztem Oxidationsmittel vorzugsweise bei einer Temperatur von 1°C bis 120°C, insbesondere 1 bis 50°C durchgeführt. Die Reaktionszeit beträgt vorzugsweise 5 min bis 15 Stunden, insbesondere 30 min bis 7 Stunden.

Man wählt vorzugsweise eine Kombination von Reaktionsbedingungen (Konzentration, pH, Temperatur, Reaktionsdauer, etc.), die nicht zur Zerstörung der faserförmigen Struktur führt. Einzelne Beispiele für die Kombination solcher Bedingungen werden im folgenden bei den entsprechenden Oxidationsmitteln erläutert.

Die Oxidation des Ausgangsmaterials kann mit jedem Oxidationsmittel durchgeführt werden, das die OH-Funktionen am C(6) der Glucoseeinheit der Cellulose (im folgenden wird der Einfachheit halber nur vom "C(6)" gesprochen) zu Aldehyden und/oder Carboxylgruppen oxidiert.

Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise Ozon, Perjodat, Distickstofftetroxid (N_2O_4), Dimethylsulfoxid/ Essigsäureanhydrid, gasförmiger Sauerstoff, Hypochlorit, Hypobromit, Chromsäure und Chromate, hypochlorige Säure, hypobromige Säure, hypoiodige Säure, Persäuren, Peroxide (z.B. Wasserstoffperoxid), Persulfate, Perborate, Perphosphate, Perjodate, oxidierende Metallverbindungen,

Nitroxyverbindungen, insbesondere die sogenannten TEMPO-Oxidationssysteme, und geeignete Kombinationen hiervon, wobei halogenfreie Oxidationssysteme bevorzugt sind. Es eignen sich somit auch Oxidationsmittel, die typischerweise zum Bleichen oder Delignifizieren von Zellstoff eingesetzt werden, soweit diese auch eine Oxidation am C(6) bewirken. Überraschenderweise konnte z.B. festgestellt werden, daß durch die Bleiche mit oxidativen Bleichmitteln wie z.B. Peressigsäure und die damit verbundene Einführung von COOH- bzw. CHO- Gruppen und anschließende Vernetzung mit einem Metall ein signifikanter Anstieg der Trocken- und Naßfestigkeit erreicht werden kann. Die Verwendung eines so behandelten linnocellulosehaltigen und/oder cellulosehaltigen Faserstoffs eignet sich besonders zur Herstellung eines flächenförmiges Faserstoffprodukt mit Naßfesteigenschaften, da keine weiteren Additive zur Steigerung der Naßfestigkeit eingesetzt werden müssen, wobei jedoch nicht ausgeschlossen werden soll, daß z.B. PAE, CMC oder Polyacrylamide zugesetzt werden. Auch Zellstoffe mit einem hohen Anteil an Lignin als Begleitsubstanz, die mit Peressigsäure behandelt wurden, weisen bereits eine genügend hohe Anzahl von oxidierten Gruppen auf, um mit dem metallischen 'crosslinker' in Reaktion gebracht zu werden.

Bei der Oxidation mit Distickstofftetroxid bildet sich als Hauptprodukt C₆-Carboxyl-funktionalisierte Cellulose und als Nebenprodukt C(2,3)-dialdehyd, C(2,3)-dicarboxyl und C(2,3)-diketon-Gruppen, wobei weitere Oxidationsformen nicht ausgeschlossen sind.

Distickstofftetroxid hat die Fähigkeit, nicht nur mit den auf der Oberfläche der Holzstoff- und/oder insbesondere der Zellstofffaser sich befindenden Hydroxygruppen zu reagieren, sondern dringt auch ins Innere der Faserstruktur ein, ohne die faserförmige Struktur zu zerstören.

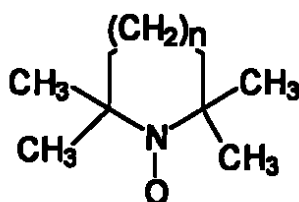
Bevorzugt ist jedoch eine Oxidation auf der Faseroberfläche, was erreicht werden kann, indem das Lumen der Zellstofffasern durch Kompression vor und/oder während der Oxidation verringert hat.

Natriumhypochlorit als alleiniges Oxidationsmittel führt unter mild sauren Bedingungen zu einem geringen Carboxylgehalt und unter alkalischen Bedingungen zu höheren Carboxylgehalten, wobei die unter mild sauren Bedingungen erhaltenen Oxycellulosen jedoch zur Gelbfärbung und zum Abbau neigen.

Bevorzugtermaßen setzt man eine sterisch abgeschirmte organische Nitroxyverbindung ein. Zur sterischen Abschirmung der NO-Gruppe eignet sich eine, insbesondere zwei sperrige Gruppen in der α -Position zum NO, z. B. ggf. substituiertes Phenyl oder aliphatische Substituenten, die mit dem Stickstoffatom des NO über ein quaternäres C-Atom verknüpft sind, z.B. tert-Butyl. Zwei Substituenten können auch zu einer ggf durch ein Heteroatom (z.B. O,N) unterbrochenen Alkenyleinheit verknüpft sein (unter Ausbildung eines alicyclischen oder heterocyclischen Rings).

Die Oxidation mit Nitroxyverbindungen führt in der Regel über die Aldehydfunktion zur Carboxyfunktion, wobei man durch die Wahl des Oxidationssystems und der Oxidationsbedingungen die Reaktion so steuern kann, daß eine Isolierung der Aldehydstufe möglich ist. Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt meistens der Anteil der Carboxygruppen zu.

Bevorzugte Oxidationssysteme können durch die folgende Formel I dargestellt werden



(I)

worin $n = 0$ oder 1 ist, und worin die Methylengruppen des Rings einen oder mehrere Substituenten ausgewählt unter Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Amino, Amido (z.B. Acetamido-, 2-Bromacetamido- und 2-Jodacetamido-), Oxo, Cyano, Hydroxy, Carboxyl, Phosphonooxy, Maleimido, Isothiocyanato, Alkyloxy, Fluorophosphinyloxy (insbesondere Ethoxyfluorophosphinyloxy), substituiertes oder unsubstituiertes Benzoyloxy, z.B. 4-Nitrobenzoyloxy, tragen können. Wenn $n = 1$ (d.h. der Ring ein Piperidin darstellt), substituieren diese Gruppen vorzugsweise die 4-Position des Piperidins. Die Di-tert.-alkylnitroxyeinheit kann auch als Teil einer Polymerstruktur, wie $\{(\text{CH}_3)_2\text{-C-(CH}_2)_2\text{-}_3\text{-(CH}_3)_2\text{-C-NO-}\}_m$ vorliegen. Unter diesen Substituenten sind Hydroxy, Amino, und Amido wegen der Stabilität der Nitroxyverbindung unter sauren Bedingungen bevorzugt.

Ein Beispiel für $n=0$ ist PROXYL (2,2,5,5-Tetramethylpyrrolidin-N-oxyl).

Unter den Verbindungen der Formel I ist der Fall $n=1$ bevorzugt. Dies führt zu den ggf. substituierten TEMPO-Verbindungen (2,2,6,6-Tetramethyl-4-Piperidin-N-Oxid), die selektiv die primäre Hydroxygruppe am C(6) der Glucoseeinheit der Cellulose zu Aldehyd- und/oder Carboxylgruppen oxidieren können.

Man kann die Nitroxyverbindung stöchiometrisch oder in Kombination mit einem Primäroxidationsmittel einsetzen, das in der Lage ist die Nitroxyverbindung nach deren Verbrauch

signifikant erhöhen, was den aus der Rohtissueerzeugung hergestellten Produkten zugute kommt. So lassen sich auch die Betriebseigenschaften ("runnability") einer Tissuemaschine, etwa einer konventionell arbeitenden Tissuemaschine, verbessern.

Bei der Verarbeitung des Rohvlieses oder Rohpapiers zum Endprodukt (Dritter Verfahrensabschnitt) kommen üblicherweise die folgenden Verfahrensschritte einzeln oder in Kombination zum Einsatz: Zuschneiden (Längs- und/oder Querschneiden), Zuschneiden, Erzeugen mehrerer Lagen, Erzeugen von mechanischer Lagenhaftung, Volumen- und Strukturprägen, Verleimen, Falten, Bedrucken, Perforieren,, Aufbringen von Lotionen, Glätten, Stapeln, Aufrollen.

Zur Erzeugung mehrlagiger Tissuepapiere, wie z.B. Taschentücher, Toilettenpapier, Handtücher oder Küchentücher, erfolgt vorzugsweise ein Zwischenschritt mit der sogenannten Doublierung, bei der üblicherweise das Rohtissue in einer der gewünschten Lagenzahl des Fertigproduktes entsprechenden Tambourzahl abgewickelt und zu einer gemeinsamen mehrlagigen Mutterrolle aufgewickelt wird. In diesem Verarbeitungsschritt ist häufig eine Glättung oder Kalandrierung in Zwei- oder Mehrwalzen-Glättwerken einbezogen. Die Glättung (Kalandrierung) kann jedoch auch in der Tissuemaschine nach erfolgter Trocknung und Kreppung direkt vor der Aufrollung durchgeführt werden.

Der Verarbeitungsprozess vom gegebenenfalls bereits mehrlagig aufgewickelten Rohtissue zum fertigen Tissueprodukt erfolgt in speziellen, für die Aufgabe konstruierten Verarbeitungsmaschinen, die Vorgänge wie nochmaliges Glätten des Tissues, Randprägung, teilweise kombiniert mit einer flächigen und/oder punktuellen Verleimung zur Erzeugung von Lagenhaftung der miteinander im Verbund zu bringenden Einzellagen (Rohtissue), sowie Längsschnitt, Faltung, Querschnitt, Ablage und Zusammenführen mehrerer Einzeltücher

und deren Verpackung sowie deren Zusammenführung zu größeren Umverpackungen oder Gebinden beinhalten. Anstelle der Randprägung kann die Lagenhaftungserzeugung auch durch Rändelung erzeugt werden, wie dies z.B. bei Kosmetiktüchern üblich ist. Ferner kann man die einzelnen Papierlagenbahnen vorprägen und danach in einem Walzenspalt nach der Punkt-auf-Punkt-Methode (foot-to-foot) oder der "Spitze-zu-Grund"-Methode (nested) vereinigen.

Zeitpunkt der Oxidation: Im Hinblick auf den Verbrauch an Oxidationsmittel ist es bevorzugt, die Oxidation an einem möglichst reinen Faserstoff (mit einem möglichst hohen Cellulosegehalt) durchzuführen. Die Oxidation der Fasern erfolgt daher vorzugsweise während des Verfahrensabschnitts 1, hier tendenziell am Ende des Verfahrensabschnitts 1, z.B. unmittelbar vor der Blattlegung.

Innerhalb der Halbstoff- Erzeugung kann die Faserstoff-Oxidation (der primären Hydroxylgruppe des C6- Atoms an den Glukose- Ringen der Cellulose- Kettenmoleküle, vorzugsweise der Faserwand, insbesondere an denen der leicht zugänglichen äußeren Faserwand) als eigenständiger Verfahrensschritt in Gestalt einer ggf. zusätzlichen Veredelungsstufe in die Halbstoff- Erzeugung integriert werden.

Der Begriff Halbstoff- Erzeugung umfaßt dabei im Sinne der Erfindung sämtliche Technologien und Verfahren, mit denen cellulosehaltige Faserstoffe aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnen werden können , die sich anschließend als Faserrohstoff für die Erzeugung flächiger Materialien, ggf. flächiger Verbundmaterialien, wie Papier insbesondere Tissuepapier, Karton, Pappe, Faserplatten, Nonwovens und dergleichen eignen. Dabei ist es unerheblich, ob die Zerlegung des pflanzlichen Faserverbundes (Zellverband, z.B. die Holzsubstanz dafür geeigneter Hölzer) in nutzbare Einzelfasern durch chemischen Aufschluß vorgenommen wird, was je nach Aufschlußgrad (Ausbeute) zu den Zellstoffen und den

Halbzellstoffen führt oder ob die Halbstoff- Erzeugung auf mechanischem Wege durch Aufbringen mechanischer Energie und/oder thermischer Energie ggf. unter zusätzlicher Verwendung von den Aufschlußprozess unterstützenden Chemikalien, beispielsweise an Hackschnitzeln dafür geeigneter Hölzer vorgenommen wird, was zu der Gruppe der Holzstoffe führt, die beispielsweise Holzschliff, TMP, CMP, CTMT, HTCTMP und andere Holzstoffe umfaßt. Wichtig ist, daß Zellstoffe überwiegend aus Cellulose und Hemicellulosen bestehen mit einem vom Aufschlußverfahren, dem Aufschlußgrad und der Bleiche abhängigen Restligningehalt, wobei die übrigen Begleitsubstanzen wie Wachse und Mineralstoffe von untergeordneter Bedeutung sind. Die Holzstoffe zeichnet demgegenüber deren sehr hoher Ligningehalt aus, da wiederum abhängig vom Aufschlußverfahren, beispielsweise im Falle von Holzschliff, MP oder TMP, der ursprüngliche der Pflanze eigene Ligningehalt faktisch erhalten bleibt oder bei einem zusätzlichen Einsatz von thermischer und/oder chemischer Energie nur in geringem Umfang abnimmt.

So ist es möglich, die Faserstoff-Modifikation durch Oxydation als integralen Bestandteil der Halbstoff- Erzeugung vorzusehen. Diese Oxidationsstufe ist apparativ mit allen zur Durchführung der Faserstoff- Modifikation erforderlichen Einrichtungen ausgestattet, wie zuvor und nachfolgend an anderer Stelle des Beschreibungstextes ausgeführt und im Falle der Zellstoffherzeugung an geeigneter Stelle, beispielsweise innerhalb der Bleiche in Kombination mit der Wäsche, in das Gesamtverfahren der Halbstoff- Erzeugung eingebettet. Als Ergebnis wird ein modifizierter Faserstoff respektive ein modifizierter Zellstoff erhalten, der nach Metallvernetzung beispielsweise als Vorprodukt für die Papierherzeugung Verwendung finden kann.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist es vorgesehen, die Oxidation zur Modifikation der Faserstoffe in die Stoffaufbereitung einer Papier-,

insbesondere einer Tissue- Papiermaschine zu integrieren, um durch Modifikation von cellulosehaltigen Faserstoffen, insbesondere von Zellstoffen aus Faserholz, unabhängig vom Aufschlußverfahren, ob sauer oder neutral oder alkalisch, ob ein- oder mehrstufig, ob ohne oder mit Bleiche hergestellt, für die Papier- insbesondere die Tissue- Papierherstellung geeignete Faserrohstoffe bereitzustellen, deren Verwendung bei der Blattbildung zu Papier oder Rohtissue führt, das sich durch verbesserte Festigkeiten insbesondere verbesserte Naßfestigkeit, durch Dimensionsstabilität des Produktes, durch hohes Absorptionsvermögen für Flüssigkeiten beispielsweise für Wasser bei guter textilartiger Flexibilität der daraus gefertigten Endprodukte auszeichnet, im Vergleich mit solchen Papieren oder Rohtissuepapieren, die aus ansonsten vergleichbaren jedoch nicht modifizierten Faserrohstoffen unter vergleichbaren Produktions- Bedingungen gefertigt werden.

Innerhalb der in eine Stoffaufbereitung einer Papier-, insbesondere einer Tissuepapiermaschine, integrierten Oxidationsstufe kann in einer Ausführungsform der Erfindung der gesamte Faserrohstoff, der einer Maschine zugeführt wird durch Oxydation modifiziert werden.

Gegebenenfalls kann jedoch gemäß einer weiteren Ausführungsform auch nur eine Teilmenge des von einer Papier- oder einer Tissuepapiermaschine benötigten Faserrohstoffes durch Oxidation der erfindungsgemäßen Art modifiziert sein und in Mischung mit nicht modifiziertem Faserrohstoff verwendet werden.

Eine weitere bevorzugte Möglichkeit zu einem oxidierten Vor- oder Zwischenprodukt zu kommen, wie beispielsweise zu einer endlosen Papier- oder Rohtissuebahn, besteht darin, den durch erfindungsgemäße Oxidation modifizierten Faserstoff oder ggf. die modifizierten Faserstoffe als sich in ihren Eigenschaften unterscheidende Faserrohstoffe innerhalb der

157
138
5X

Stoffaufbereitung getrennt zu halten und diese jeweils in einem getrennten Kanal eines Mehrschicht- Stoffauflaufes zu führen und die nicht modifizierten Faserrohstoffe durch ggf. zusätzlich vorhandene parallele Kanäle des Mehrschicht- Stoffauflaufes gemeinsam mit den modifizierten Faserrohstoffen in Form eines geschichteten Strahles der Blattbildung zuzuführen.

Der Zeitpunkt der Zugabe des Vernetzungsmittels richtet sich nach den speziellen eingesetzten Herstellungsverfahren für das Papier/Tissue-Papier/Nonwoven bzw. Papier/Tissue-Produkt/Nonwovenprodukt. Im allgemeinen ist es jedoch bevorzugt, das Vernetzungsmittel während oder nach der Formierung der Fasern (Blattbildung) zuzugeben. Die Zugabe kann durch Eintauchen der Papier/Vliesbahn in eine Lösung des Vernetzungsmittels, durch Beschichten der Papierbahn mit einer Lösung des Vernetzungsmittels oder durch Besprühen mit einer Lösung des Vernetzungsmittels erfolgen. Hierzu eignen sich übliche Streich- und Sprühvorrichtungen.

Bevorzugt trocknet man das Papier/Vlies bevor man es mit der Lösung des Vernetzungsmittels in Kontakt bringt. Es ist jedoch auch möglich, das noch feuchte Blatt oder die feuchte Papier/Vliesbahn mit dem Vernetzungsmittel in Kontakt zu bringen.

Bei der Tissueherstellung erfolgt das Aufbringen des metallhaltigen Vernetzungsmittels (z.B. Zirkoniumlösung) bevorzugtermaßen vor dem (den) TAD-Zylinder(n), zwischen den TAD-Zylindern oder nach dem (den) TAD-Zylinder(n) vor dem Yankee-Zylinder. Auch ist denkbar, den metallhaltigen Vernetzer direkt zusammen mit dem Coating auf den Yankee-Zylinder aufzubringen oder das flächenförmige Faserstoffprodukt nach dem Kreppen mit dem Vernetzer zu behandeln.

137
137
5A

(Reduzierung) wieder in den oxidierten Zustand zu bringen (eine Zusammenstellung geeigneter Reaktionsbedingungen und Verbindungen findet sich bei A.E.J. De Nooy, Synthesis 1996, 1153-1174). Der pH-Bereich der Reaktion bewegt sich im allgemeinen zwischen 1 und 14, vorzugsweise 2 und 7, insbesondere 3 und 6. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise zwischen 5 °C und 80 °C. Die Nitroxyverbindung kann als Feststoff (auch als pastöse Masse) oder als Lösung (üblicherweise als wässrige Lösung) zu einer Suspension des Faserstoffs gegeben werden.

Im zweiten Fall (Nitroxyverbindung+Primäroxidationsmittel) gibt man vorzugsweise zunächst die Nitroxyverbindung und dann das Primäroxidationsmittel zu. Man kann das Oxidationsmittel auf einmal zugeben, oder verteilt über die Reaktionsdauer (z.B. durch gleichmäßiges Zutropfen). Das Primäroxidationsmittel (z.B. Persäure, Ozon, Hypohalit, sauerstoffhaltige Metallverbindungen) wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 7,5 Gew.-%, bezüglich des Trockengewichts (otro) des Faserstoffs eingesetzt. Die katalytische Menge der Nitroxyverbindung beträgt vorzugsweise 0,05 bis 15 Gew.-%, bezüglich des Trockengewichtes (otro) des Faserstoffs.

Bei der stöchiometrischen Umsetzung mit der Nitroxyverbindung setzt man diese in einer Menge von 0,005 bis 70 Gew %, insbesondere 0,05- 50 Gew.%, stärker bevorzugt 0,05-30 Gew.-%, insbesondere 0,05-15 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht (otro) des Faserstoffs ein.

Eine Variante, die Oxidation mit der Nitroxyverbindung der Formel I durchzuführen, ist in WO 95/07393 beschrieben, welches die Oxidation mit einer katalytischen Menge der Nitroxyverbindung und einem Hypohalogenit (z.B. NaOCl) als Primäroxidationsmittel in einem wässrigen Reaktionsmedium bei einem pH zwischen 9 und 13 lehrt. Unter diesen Bedingungen

wird die primäre Hydroxygruppe der Cellulose über die entsprechende Aldehydgruppe zur Carboxylgruppe oxidiert.

Eine bevorzugte Variante besteht in der Oxidation mit einer Persäure, einer Vorstufe oder einem Salz davon als Primäroxidationsmittel in Gegenwart einer katalytischen Menge der Nitroxyverbindung (insbesondere ggf. substituiertes TEMPO) und einer katalytischen Menge eines Halogenids, (z.B. NaBr), vorzugsweise im pH-Bereich von 2 bis 11, insbesondere 2,5 bis 3,5. Das Halogenid wird vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 40, insbesondere 0,5-10 mol% bzgl. der Hydroxygruppen eingesetzt. Vorzugsweise setzt man die Nitroxy-Verbindung in einer Menge von 0,1 bis 2,5 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht (otro) des Faserstoffs ein. Die Persäure ist vorzugsweise eine Peralkansäure, insbesondere Peressigsäure. Diese Ausführungsform der Oxidation führt je nach Reaktionsdauer zu Aldehyden und/oder Carboxylgruppen am C(6) der Glucoseeinheit der Cellulose. Es ist jedoch auch möglich, die Oxidation nur mit der Nitroxyverbindung (insbesondere der Formel (I)) als Mediator und Persäure als Oxidationsmittel ohne Halogenid, insbesondere Bromid durchzuführen.

Eine weitere bevorzugte Variante besteht in der Kombination einer katalytischen Menge der Nitroxyverbindung (insbesondere ggf. substituiertes TEMPO) und einer geeigneten oxidischen Verbindung eines Metalls der Übergangsmetalle der Perioden Va bis VIIa im Oxidationszustand von mindestens +3, z.B. Oxide und sauerstoffhaltige Ionen des Mangans, Chroms, Eisens, Nickels, Rutheniums und Vanadiums, z.B. Vanadiumpentoxid, Eisenoxid, Chromtrioxid, Chromsäuresalze und insbesondere Mangandioxid und Salze der Permangansäure. Die Reaktion wird vorzugsweise bei einem pH zwischen 2 und 8 durchgeführt. Vorzugsweise setzt man die Nitroxy-Verbindung in einer Menge von 0,1 bis 2,5 Gew.%, bezogen auf das Trockengewicht (otro) des Faserstoffs ein. Die Reaktionstemperatur beträgt

139
141
36

vorzugsweise weniger als 80 °C, insbesondere 30 bis 60 °C. Diese Ausführungsform der Oxidation führt je nach Reaktionsdauer zu Aldehyden und/oder Carboxylgruppen am C(6). In einer bevorzugten Variante dieser Ausführungsform kann man den Primäroxidationsschritt, d.h. die Oxidation der Cellulose durch die Nitroxyverbindung, vom Sekundäroxidationsschritt, d.h. der Oxidation der reduzierten Nitroxyverbindungen durch die sauerstoffhaltige Metallverbindung, trennen. Man kann somit die Oxidation des cellulosehaltigen Faserstoffs (z.B. Zellstoff) in einem ersten Reaktor durchführen, den Ausfluss vom ersten Reaktor von den oxidierten Fasern trennen und in einen zweiten Reaktor einführen, wo er mit der unlöslichen oder immobilisierten Metallverbindung (z.B. einem Mangandioxidbett) behandelt wird. Man kann die Metallverbindungen dann abfiltrieren und das Filtrat im Kreislauf zum ersten Reaktor führen. Solche Verfahren kann man auch in einem halbkontinuierlichen oder kontinuierlichen Modus durchführen.

Eine weitere bevorzugte Variante besteht in der Oxidation der Cellulose mit einer katalytischen Menge der Nitroxyverbindung der Formel I, die Hydroxy-, Amino- oder Amidosubstituiert ist (z.B. 4-Hydroxy-TEMPO), bei einem pH-Wert zwischen 1 bis 7, insbesondere 2 bis 6. Als Primäroxidationsmittel eignet sich bei dieser Variante insbesondere ein Hypohalit (z.B. NaOCl) oder Ozon. Vorzugsweise setzt man hier die Nitroxy-Verbindung in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.% und das Primäroxidationsmittel in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.%, jeweils bezogen auf das Trockengewicht (otro) des Faserstoffs ein. Die Reaktionstemperatur beträgt vorzugsweise 5 bis 50°C. Diese Ausführungsform der Oxidation führt je nach Reaktionsdauer zu Aldehyden und/oder Carboxylgruppen am C(6) der Glucoseeinheit der Cellulose. Zum Einstellen des pHs eignet sich insbesondere eine halogenfreie Säure, wie Schwefelsäure oder Toluolsulfonsäure.

Schließlich kann man die Nitroxyverbindung auch mit Oxidoreduktasen (z.B. Peroxidase, z.B. HRPO (horseradish-peroxidase)) oder anderen zur Oxidation befähigten Enzymen als Primäroxidationsmittel bei einem für das Enzym geeigneten pH einsetzen.

Ferner eignen sich insbesondere Amido-substituierte Nitroxyverbindungen (z.B. 4-Acetamido-TEMPO) der oben angegebenen Formel I zur stöchiometrischen Oxidation bei einem pH zwischen 1 und 7, insbesondere 2 bis 6, insbesondere 2 bis 3. (Zum Einstellen des pHs eignet sich insbesondere eine halogenfreie Säure, wie Schwefelsäure oder Toluolsulfonsäure.) Unter diesen Bedingungen disproportioniert die als Radikal vorliegende Nitroxyverbindung in ein Oxammoniumion, das als oxidierende Spezies wirkt und ein Hydroxylamin. Nach der Reaktion kann die verbrauchte (reduzierte) Form der Nitroxyverbindung, vorzugsweise in einem getrennten Prozeßschritt, mit Ozon oder einem anderen Oxidationsmittel regeneriert werden. Ein wichtiger Vorteil der hier diskutierten Oxidationsvariante ist die Möglichkeit, durch Auswahl eines geeigneten Zellstoffs (TCF, s. folgende Abschnitte) das gesamte Verfahren zur Papier/Nonwovenherstellung ohne chlorhaltige Chemikalien zu führen.

Nach der Behandlung mit dem Oxidationsmittel/system können der so behandelte Faserstoff entweder direkt oder weiter verdünnt (z.B. auf die bei der Papierherstellung im Stoffauflauf üblichen Stoffdichten von 0,1 - 1% verdünnt) eingesetzt werden. Vorteilhaft ist es jedoch, wenn das Oxidationsmittel und ggf. eingesetzte Oxidationshilfsstoffe (z.B. Katalysatoren wie die Nitroxyverbindung) in einem separaten Verfahrensschritt aus den Fasern ausgewaschen werden. Dies kann mit bei der Zellstoffherstellung üblichen Wäschern in einer Verdrängungs- oder Verdünnungswäsche geschehen. Nach der Wäsche kann man die Fasern mit üblichen Vorrichtungen (z.B. Filtern, Waschfiltern, Filterpressen oder

141
14328

anderen Entwässerungsaggregaten) auf eine höhere Stoffdichte eindicken bzw. abpressen. Gegebenenfalls kann es von Vorteil sein, vor der Wäsche der Fasern das Oxidationsmittel bzw. Oxidationshilfsstoffe auf chemischem Weg zu zerstören. Beispielsweise kann man überschüssiges Hypochlorit durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid oder Natriumbisulfit zerstören und auf diese Weise verhindern, daß das Hypochlorit in die Waschstufe gelangt.

Die Vernetzung der oxidierten Fasern mit einem Metall erfolgt vorzugsweise nach der Oxidation, bzw. ggf. nach der chemischen Behandlung und/oder Waschstufe, um zu verhindern, dass das Oxidationsmittel das eingesetzte metallhaltigen Vernetzungsmittel oxidiert. Obwohl die Behandlung mit dem Vernetzungsmittel bereit während oder kurz nach der Herstellung des oxidierten Faserstoffes möglich ist (z.B. noch in der Zellstofffabrik), ist es bevorzugt, die Vernetzung kurz vor oder während oder nach der Papier/Tissue-Papier/Nonwoven-Herstellung (z.B. in der Tissuepapierfabrik) durchzuführen.

Das Metall des Vernetzungsmittels führt zu einer kovalenten Vernetzung der Aldehyd- und/oder Carboxygruppen, die die Festigkeit eines aus dem Faserstoffs hergestellten Papiers oder Nonwovens erhöht. Das Metall kann auch mit den Hydroxylgruppen der Cellulose sowie im Faserstoff enthaltenen Carboxyl/Aldehydgruppen reagieren, die aufgrund der Vorbehandlung des Faserstoffs (z.B. Bleiche, Delignifizierung) enthalten sein können. Zur Bildung von Carboxylgruppen kann es bei der chlorfreien Bleiche von Zellstoffen kommen, vor allem dann, wenn Peressigsäure oder Ozon als Bleichmittel eingesetzt wird.

Das eingesetzte Vernetzungsmittel ist vorzugsweise eine wasserlösliche Metallverbindung, insbesondere ein wasserlösliches Metallsalz. Für die Vernetzung mit Zirkonium-

oder Aluminiumionen eignen sich insbesondere Ammoniumzirkoniumcarbonat (AZC), Zirkoniumacetat oder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Der Zusatz von Zirkonium zum erfindungsgemäss oxidierten Faserstoff hat einen positiven Einfluß auf die Trockenfestigkeit der erhaltenen Papier/Nonwoven(produkte), was sich z.B. in Form einer höheren Bruchlänge bemerkbar macht. Die erzielte Trockenfestigkeitssteigerung ist höher als bei der Zr-Vernetzung nicht oxidierten Fasern. Darüber hinaus führen sowohl Zirkonium als auch Aluminium zu einer starken Erhöhung der Bruchlänge bei feuchten Papier/Nonwoven(produkten) und zu einer Erhöhung der relativen Nassfestigkeit.

Im Hinblick auf eine homogene Durchmischung setzt man das metallhaltige Vernetzungsmittel vorzugsweise in gelöster Form, insbesondere als wässrige Lösung zu. Das Vernetzungsmittel wird vorzugsweise in Mengen eingesetzt, die zu einem Verhältnis

Metall(berechnet als Metalloxid, z.B. ZrO_2 oder Al_2O_3)/
metallvernetzter Faserstoff (otro)

von mindestens 0,2 Gew.%, stärker bevorzugt mehr als 2 Gew.%, insbesondere mehr als 5 Gew.% beträgt. Ein Anteil von mehr als 15 Gew.% ist manchmal nicht sinnvoll, wenn er zu keiner weiteren Festigkeitssteigerung führt.

Die Vernetzung wird vorzugsweise bei Temperaturen von 5 bis 360 °C, insbesondere 5-99°C durchgeführt. Aus praktischen Erwägungen wählt man entweder Raumtemperatur oder das sich bei dem Herstellungsprozeß des Papier/Nonwoven(produkt)s einstellende Temperaturniveau, wobei nicht ausgeschlossen sein muß, daß es zu einem kurzzeitigen Überhitzen des flächenförmigen Faserstoffproduktes kommt, wie dies üblicherweise bei der Behandlung der Oberfläche des flächenförmigen Faserstoffproduktes mit einem Strom aus heißen Verbrennungsabgasen der Fall ist.

~~143~~
145 40

Um die bevorzugten bei dem Faserherstellungsverfahren eingesetzten Rohstoffe und die bevorzugten Zeitpunkte, zu denen man bei der Papier/Nonwovenherstellung oxidiert bzw. vernetzt zu erläutern, wird zunächst näher auf ein typisches Herstellungsverfahren für Papier/Tissue-Papier/Nonwovenprodukte eingegangen. Dieses gliedert sich, beispielhaft für Zellstoffe als ein Ausgangsmaterial, üblicherweise unterschiedliche Verfahrensabschnitte (entsprechendes gilt für Faserstoffe).

1. Die Herstellung des durch Oxidation modifizierten Zellstoffes" aus Rohzellstoffen für die Papier/Tissue-Papier/Nonwovenherstellung eingestellten Eigenschaften, einschließlich der im Papierherstellungsprozeß üblichen Stoffaufbereitung.
2. die Verarbeitung (einschließlich der Formierung, d.h. Blattlegung und Trocknung) der modifizierten Zellstoffe zu einem Papier/Tissue-Papier/Nonwoven.
3. die Verarbeitung dieses Papiers/Tissue-Papiers/Nonwovens zu einem Papierprodukt/Tissue-ProduktNonwovenprodukt.

Beim Einstellen der Eigenschaften der durch übliche chemische Aufschlußverfahren (z.B. Kraft-Verfahren; Sulfit-Verfahren) aus Holz gewonnenen Zellstoffe in Schritt 1 finden oft einer oder mehrere der folgenden Schritte Anwendung:

(1a) ein Trennschritt, unter Fraktionieren, Sortieren, Waschen, Flotieren und/oder Reinigen (in einer Fraktioniervorrichtung, einer Sortiervorrichtung, einer Waschvorrichtung, einer Flotationszelle bzw. einem Hydrozyklon oder einer anderen Reinigungsvorrichtung)

(1b) Dispergier- und Verdickungsschritte in einer Dispergiervorrichtung oder z.B. einer Sieb- oder Schraubenpresse

(1c) das Auflösen der Fasern (sog. Pulpern) unter Entstippen, z.B. in einem Pulper bzw. einem Entstipper, einer Dispergiervorrichtung oder einer Sortiervorrichtung

(1d) Die Fasermodifizierung (Oberflächenaktivierung, Plastifizierung, Kürzung) in einem Refiner oder anders gearteten Mahlaggregat oder einer Pumpe

(1e) Lagerschritte Misch- und Verdünnungsschritte.

Verwendet man z.B. Linters bzw. Baumwolle als Rohstoff für die Papier/Nonwovenherstellung sind dagegen in der Regel keine weiteren Schritte zum Aufschluß notwendig. Hier liegt aufgrund der morphologischen Struktur die Cellulose bereits offen vor.

Bei den eingesetzten Ausgangszellstoffen für die Oxidation kann es sich um primäre Faserstoffe (Rohzellstoffe) aber auch um Sekundärfaserstoffe handeln, wobei man unter einem Sekundärfaserstoff einen aus einem Recyclingprozess wiedergewonnenen Faserrohstoff versteht. Bei den Primärfaserstoffen kann es sich sowohl um einen chemisch aufgeschlossenen Zellstoff als auch um einen mechanisch aufgeschlossenen Holzstoff, wie z.B. Thermorefiner-Holzstoff (TMP) oder Chemothermorefiner-Holzstoff (CTMP) handeln. Ferner kann man auch synthetische cellulosehaltige Fasern einsetzen. Bevorzugt ist jedoch der Einsatz von Zellstoff aus pflanzlichem Material, insbesondere aus holzbildenden Pflanzen. Man kann beispielsweise aufgeschlossene Fasern aus Weichholz (die üblicherweise aus Koniferen stammen), Hartholz (die üblicherweise aus Laubbäumen stammen) oder aus

145
149-2

Baumwolllinters einsetzen. Fasern aus Espartogras, Bagasse (Getreidestroh, Reisstroh, Bambus, Hanf), Stichelhaar, Flachs und anderen holzhaltigen und cellulosischen Faserquellen können ebenfalls als Rohstoffe eingesetzt werden. Die entsprechende Faserquelle wird in Abhängigkeit von den angestrebten Eigenschaften des Endproduktes auf fachbekannte Art und Weise ausgewählt. Beispielsweise verleihen die in Weichholz vorliegenden, im Vergleich zu Hartholz kürzeren Fasern dem Endprodukt wegen dem höheren Durchmesser-/Längenverhältnis eine höhere Stabilität. Möchte man die Weichheit des Produktes fördern, was z.B. für Tissuepapiere wichtig ist, eignet sich Eukalyptusholz in besonderem Maße als Faserquelle.

Im Hinblick auf die Weichheit der Produkte ist es auch bevorzugt, chemische Rohzellstoffe einzusetzen, wobei man vollständig gebleichte, teilgebleichte und ungebleichte Fasern einsetzen kann. Zu den erfindungsgemäss geeigneten chemischen Rohzellstoffen zählen u.a. Sulfitzellstoffe, Kraftzellstoffe (Sulfatprozess), Sodazellstoffe (Aufschluß mit Natriumhydroxid), Zellstoffe aus dem Aufschluss mit organischen Lösungsmitteln bei hohem Druck (z.B. Organosolv, Organocell, Acetosolv, Alcell) und Zellstoffe aus modifizierten Verfahren (z.B. ASAM, Stora- oder Sivolaprozess). Unter den Kraftzellstoffen kann man solche verwenden, die in kontinuierlichen Aufschlusssystemen (MCC (modified continuous cooking), EMCC (extended modified continuous cooking) und ITC (isothermal cooking)) gewonnen wurden. Auch die Produkte diskontinuierlicher Kraftprozesse (z.B. RDH (rapid displacement heating), Superbatch und Enerbatch) eignen sich als Ausgangsprodukt. Zu den geeigneten Sulfitverfahren zählen die sauren Sulfit/Bisulfitverfahren, Bisulfitverfahren, "Neutral Sulfit Semichemical Pulping" (NSSC)-Verfahren und alkalische Sulfitverfahren, wie z.B. Verfahren, bei denen neben wässrigem Alkali auch Sulfit und/oder Anthrachinon in Kombination mit organischen Lösungsmitteln, wie z.B. Methanol, zum Aufschluss verwendet

146
14843

wurden, so z.B. das sogenannte ASAM-Verfahren (Alkali Sulfit Antrachinon Methanol). Der gravierende Unterschied zwischen den sauren und neutralen bzw. alkalischen Sulfitverfahren ist der höhere Grad der Delignifizierung bei sauren Aufschlussverfahren (niedrigere Kappazahlen). Das NSSC-Verfahren liefert Halbzellstoffe, die vorteilhafterweise in einer nachgeschalteten mechanischen Defibrillierung zerfasert werden, bevor man sie erfindungsgemäss zur Oxidation einsetzt. Die Sulfit- und Kraftzellstoffe unterscheiden sich erheblich hinsichtlich der Faserstoffeigenschaften. In der Regel sind die Einzelfaserfestigkeiten von Sulfitzellstoffen deutlich geringer als bei Kraftzellstoffen. Außerdem ist die mittlere Porenweite der gequollenen Fasern bei Sulfitzellstoffen größer und die Dichte der Zellwand verglichen mit Sulfatzellstoffen geringer, was gleichzeitig bedeutet, dass das Zellwandvolumen bei Sulfitzellstoffen größer ist. Aufgrund dessen bestehen auch deutliche Unterschiede hinsichtlich der Wasseraufnahme bzw. des Quellverhaltens der cellulosischen Faserstoffe, was bei der Auswahl des Rohstoffes für die Oxidation gegebenenfalls zu berücksichtigen ist.

Bevor man einen Rohzellstoff im erfindungsgemässen Verfahren oxidiert, kann es ferner vorteilhaft sein, eine weitere Delignifizierung in einem separaten Prozessschritt erfolgen zu lassen.

So sollten beispielsweise Zellstoffe, die

- in alkalischen Zellstoffherstellungsverfahren, wie z.B. dem Kraftverfahren oder ASAM-Verfahren aufgeschlossen wurden,
- in sauren Zellstoffherstellungsverfahren, beispielsweise dem sauren Magnesiumbisulfitverfahren, aufgeschlossen wurden, und/oder
- aus Verfahren stammen, bei denen organische Lösungsmittel, wie z.B. Methanol (z.B. Organosolv, Organocell, Acetosolv Alcell), verwendet wurden,

einem Bleichprozess unterzogen werden, um eine nach dem Kochprozess weitergehende Ligninentfernung zu erreichen und um einen vollständig aufgeschlossenen Zellstoff zu erhalten. In diesem Bleichprozess kann man elementares Chlor oder chlorhaltige Bleichchemikalien wie Chlordioxid (ClO_2) oder Hypochlorit (OCl^-) einsetzen, obwohl dies aus ökologischen und marktstrategischen Gründen nicht bevorzugt ist. Daher eignet sich insbesondere das Bleichen mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid oder der gemeinsame Einsatz von Sauerstoff und Wasserstoffperoxid, aber auch Ozon bzw. ein Sauerstoff-Ozon- und/oder Luft-Ozon-Gasgemisch. Geeignet ist auch das Bleichen mit Peressigsäure als sauerstoffhaltiges Bleichmittel, wobei unerheblich ist, ob es sich um Gleichgewichtspersessigsäure oder destillierte Peressigsäure handelt. Ferner kann man auch Caro'sche Säure als Peroxidchemikalie unter sauren pH-Bedingungen zur Bleiche einsetzen. Durch die Vermeidung chlorhaltiger Bleichchemikalien erhält man ECF (elemental chlorine free)- oder TCF (total chlorine free)-Zellstoffe, die erfindungsgemäss bevorzugt sind. Zusätzlich zum Bleichmittel kann man ferner zur Aufhellung des Faserstoffes reduzierende Bleichmittel, wie z.B. Dithionit ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$) oder Foramidin-Schwefelsäure (FAS) einsetzen. An dieser Stelle sei erwähnt, dass der Einsatz dieser Bleichchemikalien, insbesondere bei der Verwendung von Ozon oder Ozon-Sauerstoff oder Ozon-Luftgemisch, auch als Nebenreaktion zur Ausbildung von Carboxyl- und Carbonylgruppen in der Cellulosekette im geringen Umfang führen kann. Dies führt jedoch nur zu einer geringeren Steigerung der statischen Festigkeitseigenschaften, eine signifikante Verbesserung hinsichtlich der Nassfestigkeit beobachtet man in der Regel jedoch nicht.

Es ist ferner bevorzugt, den Zellstoff vor der Oxidation einer zusätzlichen Oberflächenbehandlung (Mahlung) zu unterziehen, die sich günstig auf die Festigkeitseigenschaften des erhaltenen Papiers/Tissue-

Papiers/Nonwovens auswirkt. Dies kann bevorzugt innerhalb des Stoffaufbereitungssystems einer Papier/Tissue-Papiermaschine geschehen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt eine solche Oberflächenbehandlung (Mahlung) im Rahmen der Zellstofferzeugung, d.h. noch in der Zellstofffabrik. Hierfür eignet sich insbesondere ein Refiner. Bei der mechanischen Behandlung der Stoff-Wasser-Suspension tritt eine Fibrillierung der Oberfläche ein. Diese Behandlung hat Einfluß auf die statischen und dynamischen Festigkeitseigenschaften. Die Fibrillierbarkeit der Faser hängt entscheidend von der Quellbarkeit der Faser ab. So ist bekannt, daß Kraftzellstoffe, die nach dem Sulfatprozeß hergestellt werden aufgrund eines geringen Polyuronsäuregehaltes weniger gut mahlbar sind. Effekte der Mahlung in Abhängigkeit von z.B. der spezifischen Kantenbelastung, des gesamten Energieaufwandes u.a. werden von den folgenden Autoren ausführlich diskutiert: 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). Daneben beeinflusst die Bleiche von lignocellulosehaltigen Faserstoffen deren Mahlbarkeit und das Mahlergebnis erheblich. (Jorma Lumiainen, Refinermahlung von ECF-, TCF- und chloorgebleichten Zellstoffen unter äquivalenten Bedingungen, apr (Allgemeine Papier Rundschau), 33 (1998), 768)

Die Fibrillierung der Fasern während des Mahlens erfolgt entweder durch die Fasern selbst oder durch die Refinermesser. Bei der Mahlung werden die Fasern einer Vielzahl physikalischer Beanspruchungen ausgesetzt. Für die Faserumformung spielen dabei auf die Faser wirkende axiale und tangential Schub- und Druckkräfte eine besondere Rolle. Dies führt zu einer Veränderung der Fasermorphologie. So wird zunächst die äußere Primärwand abgespalten. Die damit

verbundene Veränderung der Fasermorphologie läßt sich wie folgt beschreiben:

- a) das Aufreißen und Entfernen der als Primärwand bezeichneten äußeren Wandschicht des Faserstoffs.
- b) Freilegung der Fibrillen und Fibrillierung aus den als S1 und S2 bezeichneten Wandschichten
- c) Teilweise Kürzung des gesamten Faserverbandes oder Erzeugung von Feinstoff durch Abscheren von Fibrillen

Der Mahleffekt wird noch zusätzlich durch die Hemicellulosen bestimmt, die durch die amorphe Struktur und ihre leichte Quellfähigkeit die Mahlung beeinflussen.

Ein bei der Vliesbildung bekanntes Phänomen ist der sogenannte Campbell-Effekt. Dieser beschreibt die Annäherung der Fibrillen bei der Vliesbildung. Sobald soviel Wasser aus dem Vlies entfernt ist, daß die Fibrillen angenähert sind und Kapillarität auftritt, werden diese durch den Kapillardruck aneinandergedreht und bilden im Verlauf der Trocknung Wasserstoffbrückenbindungen (Nebenvalenzkräfte) aus. Zusätzlich können die Hemicellulosen mit der polaren Flüssigkeit Wasser zur Bildung eines Gels führen, das eine Verklebung der Fasern hervorruft.

Die Einflüsse die Hinsichtlich des Einflusses des Schnittwinkels der auf der Mahlgarnitur aufgebrauchten Stege und Nuten bzgl. der Änderung der Faserstoffcharakteristik sind im PTS-Forschungsbericht: G. Bär, Faserstoffoptimierung durch modifizierten Mahlprozess PTS-FB 19/98, 1. Auflage, (1998) beschrieben.

Je nach Betriebsweise des Refiners kommt es zum Verkürzen (Schneiden) der Fasern oder zum Fibrillieren der Fasern, welches das Abspalten der äusseren Schichten der Faserwand umfasst, wobei letzteres Verfahren stark die Oberfläche und die Bindungsfähigkeit der Fasern erhöht. Daher ist die mit einer Fibrillierung einhergehende Betriebsweise des Refiners

bevorzugt (im Folgenden wird dieser Verfahrensschritt auch vereinfacht als Mahlen bezeichnet). Das Mahlen wird insbesondere bei chemischen Zellstoffen eingesetzt.

Es ist bevorzugt, weder den Rohzellstoff, wie er z.B. aus irgend einem gearteten Aufschlußprozeß erhalten wird, noch einen vollständig holzfreien cellulosischen Faserstoff einer Trocknung zu unterziehen, bevor dieser der Papier/Tissuepapier/Vliesbildung, zugeführt wird. Dies ermöglicht es, die Oxidation der Fasern im vollständig gequollenen Zustand durchzuführen. Solange die Oxidationsreaktion nicht schon im ausreichenden Maße während der Bleiche erfolgt ist, bzw. die Einführung weiterer Gruppen wünschenswert ist, kann somit im gequollenen Zustand weiter oxidiert werden. Üblicherweise wird dem Stand der Technik entsprechend der Rohzellstoff bzw. Endzellstoff zunächst in den lufttrockenen Zustand gebracht und erst unmittelbar vor der Verarbeitung zu einem Papier/Tissuepapier/Nonwovenprodukt in einen wassergesättigten Zustand gebracht. So erhält man lagerfähige Zellstoffe, die nicht unmittelbar nach dem Herstellungsprozeß verarbeitet werden müssen. Aufgrund des als Trocknungshysterese bekannten Effekts erreicht man jedoch bei der Wiederbefeuchtung nicht mehr den Quellungszustand, der vor der Trocknung erreicht werden kann. Dadurch wird die Zugänglichkeit der Fasern für das Oxidationsmittel herabgesetzt. Wenn man folglich in der zuvor beschriebenen besonderen Ausführungsform der Erfindung den Zellstoff nicht trocknet, erhöht man die Zugänglichkeit der Fasern für das Oxidationsmittels und kann eine zusätzliche Steigerung der Nassfestigkeit erzielen.

Der zweite Verfahrensabschnitt (Papier/Tissue-Papier/Nonwovenbildung) kann je nach Art des Papiers die typischen Verfahrensschritte der Blattbildung, des Pressens, des Trocknens, des Leimens (bei der Papierherstellung) und des Glättens umfassen.

Möchte man Tissuepapier herstellen, so umfasst der Verfahrensabschnitt 2 im wesentlichen

- 2a die Formierung, die den Stoffauflauf und den Siebpartie umfasst,
- 2b den Trockenpartie (TAD-Vortrocknung ("through air drying") oder konventionelle Trocknung auf dem Yankee-Zylinder), der auch in der Regel den für Tissues wesentlichen Kreppvorgang umfasst,
- 2c den Kontroll- und Wicklungsbereich.

Eine Formierung des Papiers kann man durch Ablegen der Fasern, orientiert oder in Wirrlage, auf einem oder zwischen zwei endlos umlaufenden Sieben der Papiermaschine unter gleichzeitiger Entfernung der Hauptmenge an Verdünnungswasser bis auf Trockengehalte von üblicherweise zwischen 12 und 35 % erzielen.

Das Trocknen der gebildeten primären Faserbahn erfolgt in einem oder mehreren Schritten auf mechanischem und thermischem Wege bis zu einem Endtrockengehalt von üblicherweise rund 93 bis 97 %. Daran schließt sich bei der Tissueerzeugung der Kreppvorgang an, der bei konventionellen Prozessen die Eigenschaften des fertigen Tissueproduktes entscheidend beeinflusst. Bei dem heutzutage überwiegend angewandten Trockenkreppverfahren geschieht die Kreppung auf einem Trockenzylinder mit üblicherweise 4,5 bis 6 m Durchmesser, dem sogenannten Yankeezyylinder, mit Hilfe eines Kreppschabers bei dem zuvor genannten Endtrockengehalt des Tissuerohpapiers (ein Nasskreppen kann bei geringerer Anforderung an die Tissuequalität eingesetzt werden). Das gekreppte, endtrockene Rohtissuepapier (Rohtissue) wird dann üblicherweise im folgenden Schritt auf einen tragenden Kern zu einem sogenannten Tambour oder längsgeschnitten auf Hülsten zu Mutterrollen aufgewickelt und steht in dieser Form für die

weitere Verarbeitung zum erfindungsgemässen Papierprodukt bzw. Tissuepapierprodukt zur Verfügung.

Anstelle des zuvor beschriebenen konventionellen Tissueherstellungsprozesses ist es erfindungsgemäss bevorzugt, eine abgewandelte Verfahrenstechnik einzusetzen, bei der durch eine spezielle Art der Trocknung innerhalb des Verfahrensabschnitts 2b eine Verbesserung von spezifischem Volumen und über diesen Weg eine Verbesserung der Knüllweichheit des so hergestellten Tissuepapiers erreicht wird. Dieses in verschiedenen Unterarten existierende Verfahren wird als TAD (through air drying)-Verfahren (Durchströmtrocknung) bezeichnet. Ihr Charakteristikum ist, dass die die Blattbildung verlassende "primäre" Faserbahn (vliesartig) vor der abschließenden Kontakttrocknung auf dem Yankeezyylinder auf einen Trockengehalt von etwa 80 % vorgetrocknet wird, indem man Heissluft durch das Faservlies bläst. Das Faservlies wird dabei durch ein luftdurchlässiges Sieb oder Belt gestützt und geführt während dessen Transports über die Oberfläche einer luftdurchlässigen, rotierenden Zylindertrommel. Durch Strukturieren des Stützsiebes oder des Belts kann man dabei ein beliebiges Muster an verdichteten und durch Verformung im feuchten Zustand aufgelockerten Zonen erzeugen, die zu erhöhten, mittleren, spezifischen Volumen und somit zu einer Erhöhung der Knüllweichheit führt, ohne dass die Festigkeit des Faservlieses entscheidend absinkt. Eine weitere Einflussmöglichkeit auf die Weichheit und Festigkeit des Rohtissues besteht in der Erzeugung einer Schichtung, bei der das zu bildende primäre Faservlies durch einen speziell konstruierten Stoffauflauf in Form stofflich unterschiedlicher Faserstoffschichten aufgebaut wird, die als Stoffstrang gemeinsam der Blattbildung zugeführt werden. Durch geeignete Rohstoffauswahl in den die Schichtung bestimmenden Kanälen der Stoffauflaufaustrittsdüse, beispielsweise durch die Verwendung von Eukalyptusfasern und/oder Akazie, auf der der Yankeezylinderoberfläche zugewandten Vliesseite kann man die Oberflächenweichheit

158
155
55

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht die Vernetzung insbesondere der durch Oxidation der Hydroxylgruppe des C6- Atoms der Glukoseeinheiten der Cellulose zu Carbonylgruppen modifizierten cellulosehaltigen Faserstoffe innerhalb der Stoffaufbereitung einer Papier-, insbesondere einer Tissuepapiermaschine vor, indem für die Vernetzung geeignete Metalle, z.B. Zirkonium an geeigneter Stelle in der Masse vor dem Stoffauflauf zugegeben wird.

Eine weitere besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung sieht die Zugabe eines geeigneten Vernetzungsmittels an geeigneter Stelle auf die noch feuchte Papierbahn, insbesondere auf die noch feuchte Rohtissuebahn vor, wenn diese zur Vernetzung geeignete cellulosische Faserstoffe, z.B. durch Oxydation der Hydroxylgruppe des C6- Atoms der Glukoseeinheiten der Cellulose zu Carbonylgruppen modifizierte cellulosische Faserstoffe, insbesondere modifizierte Zellstoffe enthält, insbesondere wenn diese modifizierten cellulosischen Faserstoffe einen Bestandteil wenigstens einer der leicht zugänglichen Außenseiten der noch feuchten Papierbahn, insbesondere der noch feuchten Rohtissuebahn bilden.

Geeignete Zugabestellen des Vernetzungsmittels sind beispielsweise beim TAD- (Durchströmtrocknungs-) Verfahren der Tissue- Erzeugung die frei zugängliche Oberfläche der feuchten Papierbahn nach dem sogenannten Pickup, vor oder nach dem sogenannten Moulding vor dem Einlauf zum ersten TAD- Zylinder oder zwischen zwei TAD- Zylindern.

Bei der konventionellen Einfilz- Tissue- Erzeugung ist beispielsweise eine geeignete Zugabestelle für das Vernetzungsmittel die am Filz haftende feuchte Rohtissuebahn vor dem Yankee- Zylinder, d.h. noch vor der ersten Presse (Sauganpreßwalze).

Eine weitere in frage kommende Zugabestelle ist das Segment des Yankee- Zylinders zwischen der ersten und der zweiten

Preßwalze, wenn die immer noch eine erhöhte Restfeuchte enthaltende Rohtissuebahn bereits an den Yankee- Zylinder übergeben ist und durch die tissueeigenen oder ggf. durch zusätzliche Haftmittel und/oder Release- Agents erzeugten Haftkräfte an der Oberfläche des Yankee- Zylinders haftet.

Der Auftrag des ggf. metallischen Vernetzungsmittels auf die feuchte Papierbahn kann gemäß weiteren Ausführungsformen beispielsweise über Sprühauftrag mit Hilfe eines mit Düsen besetzten Sprühbalkens oder über Walzenauftrag (z.B. eine Tiefdruckwalze mit Kammerrakel oder ein Flexodruckwerk), ggf. unter Anwendung eines vorzugebenden Anpreßdruckes, vorgenommen werden. Der Auftrag kann dabei vollflächig, partiell oder nach einem beliebigen, frei vorgebbaren Muster über die Oberfläche verteilt erfolgen, um eine optimale Festigkeit, insbesondere Naßfestigkeit des Rohtissues und des daraus hergestellten Endproduktes zu erzielen.

Nach zwei weiteren bevorzugten Ausführungsformen erfolgt der Auftrag des Vernetzungsmittels auf die Oberfläche des bereits trockenen Rohtissue- Papiers z.B. bei der TAD- Tissue- Erzeugung am Ausgang der TAD- Partie vor dem Yankee- Zylinder oder es erfolgt der Auftrag bei der TAD- Tissueerzeugung sowie der konventionellen Tissue- Erzeugung auf die bereits gekreppte Papierbahn nach dem Yankee- Zylinder.

Voraussetzung ist in allen Fällen, daß das für eine Vernetzung erforderliche Potential durch die Bereitstellung modifizierter der Vernetzung zugänglicher cellulosischer Faserrohstoffe in der/den zu behandelnden feuchten oder trockenen Faserstoffbahn(en) vorhanden ist, was bedeutet, daß beispielsweise die mit dem Vernetzer zu behandelnde Rohtissuebahn oder das gekreppte Rohtissue vernetzbare, modifizierte Faserrohstoffe enthält.

160
157
→

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung stellen der Auftrag eines Vernetzers auf die trockene Papierbahn dar, insbesondere die trockene, gekreppte, ggf. mehrlagige Rohtissuebahn innerhalb einer Doubliermaschine z.B. vor einem Glättwerk oder der Auftrag auf die, ggf. ebenfalls mehrlagige Rohtissuebahn innerhalb einer Verarbeitungsmaschine oder auf das ggf. wiederum mehrlagige Fertig- Produkt innerhalb einer Verarbeitungslinie vor dessen Verpackung, wenn die zuvor genannten Voraussetzungen des Vorhandenseins zur Vernetzung geeigneter modifizierter, ggf. durch erfindungsgemäße Oxidation modifizierter, cellulosischer Faserstoffe gegeben sind und diese dem Vernetzer zugänglich sind.

Der Auftrag des Vernetzers kann dabei nach einer der zuvor beschriebenen Art und Weise erfolgen. Bei Auftrag des Vernetzers nach der eigentlichen Herstellung des Papiers/Tissue-Papiers/Nonwovens, bevorzugt während Verarbeitung, kann dieser in Form von freibestimmbaren Mustern erfolgen.

Möchte man dem cellulosehaltigen Faserstoff antibakterielle Eigenschaften verleihen, kann man diesen zu einem geeigneten Zeitpunkt mit einem antibakteriellen Mittel behandeln, wie dies in EP-A-905 289 beschrieben ist. Vorzugsweise verwendet man ein antibakterielles Mittel auf Silber-Basis, z.B. Silber-Zeolith, Silber-Zirkoniumphosphat, Silber-Calciumphosphat oder Silber-lösliches Glas. Silber-Zirkoniumphosphat kann man gleichzeitig auch zum Vernetzen des oxidierten Faserstoffs einsetzen. Der behandelte Faserstoff enthält das antimikrobielle Mittel vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 25,0 Gew.%, insbesondere 0,1 bis 5,0 Gew.%, bezogen auf den behandelten Faserstoff (otro). Der behandelte Faserstoff eignet sich z.B. zur Herstellung von medizinischen Produkten, wie Bandagen, Gaze, Kleidung für chirurgische Zwecke oder Bettwäsche für den Krankenhausbedarf.

161
158
28

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Modifikation durch Oxidation und Vernetzung ist in zahlreichen Varianten möglich, von denen nachfolgend einige exemplarisch dargestellt werden, ohne daß hieraus auf Vollständigkeit geschlossen werden darf.

- Grundsätzlich kann die erfindungsgemäße Modifikation von Fasern, insbesondere die Modifikation der äußeren Faseroberfläche auf sämtliche lignocellulosehaltigen Faserrohstoffe, insbesondere alle natürlichen pflanzlichen Faserrohstoffe angewandt werden. Dies gilt insofern sich diese Faserrohstoffe beispielsweise als Rohstoff für die Faserplattenindustrie, zB. zur Herstellung mitteldichter Faserplatten, als Rohstoff für die Papierindustrie zur Herstellung von Papier, Karton und Pappe unterschiedlichster Flächengewichte nach den hierfür üblichen Naßlegeverfahren, vor allem zur Herstellung von Rohtissue eignen oder für die Herstellung von Nonwovens nach dem Naß- oder den verschiedenen Trockenlegeverfahren oder bei der Herstellung von Fluffprodukten zB. in Hygieneprodukten Verwendung finden können.
- Die Erfindung eignet sich prinzipiell zur Anwendung in unterschiedlichsten Bereichen der industriellen Produktion wie beispielsweise für die Halbstofferzeugung, für die Papier- insbesondere die Tissuepapiererzeugung, für die Papier- insbesondere die Tissue- Verarbeitung aber auch für die Nonwovens- Herstellung oder ganz andere Gebiete wie die Faserplatten- Erzeugung, insbesondere die Herstellung von mitteldichten Faserplatten ohne sich auf diese Anwendungsgebiete beschränken zu wollen.
- Die Erfindung deckt neben den Vor- und Zwischenprodukten insbesondere den flächigen Zwischenprodukten, sämtliche endfertigen Produkte ab, bei deren Herstellung die vorerwähnten durch Oxidation und Vernetzung modifizierten

157
H2
f

lignocellulosehaltigen Faserstoffe anteilig oder alleine, ggf. in Kombination mit Zusatz- und /oder Hilfsstoffen Verwendung finden.

Zu den Fertigprodukten für den Endverbraucherbedarf zählen insbesondere alle Kategorien von Hygiene- insbesondere sämtliche Arten der Tissueprodukte für den Hygienebedarf im sogenannten "Consumer"- Bereich als auch für den sogenannten "Institutionellen" Bedarf.

- In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung erhält man nach Oxidation der Hydroxylgruppe des C6- Atoms der Glukoseeinheiten der Cellulose zu Carbonylgruppen und Metall-Vernetzung Flocken miteinander vernetzter Fasern (Fasernetzwerke erhöhter Festigkeit, insbesondere erhöhter Initialer Naßfestigkeit), die sich als Rohstoff für eine Weiterverarbeitung zu flächigen Materialien beispielsweise zur Herstellung von Papier und Karton, insbesondere zur Herstellung von Tissuepapier und daraus gefertigten Endprodukten, insbesondere Tissueprodukten eignen. Diese als Mininetzwerke anzusehenden Faserflocken können den Produkten eine erhöhte Festigkeit, insbesondere eine erhöhte Naßfestigkeit und Dimensionsstabilität verleihen.
- Bei dieser Ausführungsform ist es von Vorteil, besondere Maßnahmen bei der Blattformierung anzuwenden, um eine gleichmäßige Verteilung der Faserflocken im Vlies sicherzustellen und damit eine gleichmäßige Formation zu gewährleisten. Maßnahmen dieser Art sind beispielsweise eine etwa um eine bis zwei Zehnerpotenzen erhöhte Verdünnung gegenüber der bei der Papiererzeugung im Stoffauflauf üblichen Stoffdichte, wie dies etwa bei den Naßlegeverfahren der Nonwoven- Erzeugung der Fall ist, um die zur gleichmäßigen Verteilung der Faserflocken über die Breite der Stoff- Zuführung (Stoffauflauf) auf das umlaufende Sieb oder die umlaufenden Siebe und über die Zeit deren notwendige Beweglichkeit sicherzustellen.

160 763
60

Eine weitere Möglichkeit, die Beweglichkeit der Mikroflocken sicherzustellen, besteht beispielsweise bei der Papierherstellung durch Zugabe chemischer Hilfsmittel in der Masse, die eine unkontrollierte Makroflockung vor der Blattbildung verhindert ggf. in Verbindung mit der Erzeugung einer angemessenen Turbulenz, ohne gleichzeitig die zuvor bei der Halbstoff- Herstellung gewollt erzeugten festigkeitssteigernden Mikroflocken zu zerstören. Die geschilderten verfahrenstechnischen Möglichkeiten sind beispielhaft zu verstehen, ohne die Anwendung der Erfindung in irgendeiner Weise einschränken zu wollen.

Bei diesen Ausführungsformen der Erfindung gibt es typischerweise zwei Varianten,

(A) entweder die (Mikro-) Faserflocken als Erzeugnis einer eigenständigen Halbstoff- Herstellung in Form üblicher Handelsware, z.B. getrocknet in Blattform oder in Ballenform, dem Markt zuzuführen oder

(B) in einer bevorzugten Ausführungsform die (Mikro-) Faserflocken in nie getrocknetem Zustand in einer sogenannten integrierten Anlage in geeigneter Stoffdichte beispielsweise der Papiererzeugung oder der Tissue- Erzeugung zuzuführen.

Ein solcher erfindungsgemäßer Faserstoff (z.B. Zellstoff) kann in der Ausführungsform (A) getrocknet z.B. in Blattform, zu Ballen gestapelt oder luft- ggf. auch blitzgetrocknet zu Ballen gepresst als spezieller Typ eines Handelszellstoffes vorliegen

In der Ausführungsform (B) wird der modifizierte Faserstoff (z.B. ein Zellstoff) nicht getrocknet als Flüssigzellstoff dargeboten, um beispielsweise in einer sogenannten integrierten Zellstoff- und Papier- oder Tissue- Fabrik direkt als Vorprodukt für die Papier- insbesondere für die Tissuepapier- Erzeugung, ggf. mit anschließender Verarbeitung, bereitzustehen. Das Darbieten als Flüssigzellstoff ist von besonderem Vorteil, da

1169
161 61

hierbei das durch die Modifikation gewonnene höhere Potential der Eigenschaften ohne Verluste zum tragen kommt, insbesondere das Potential zur Verbesserung physikalischer Eigenschaften, beispielsweise das der Initialen Naßfestigkeit eines aus diesem modifizierten Faserstoff hergestellten flächigen Materials, wie etwa die Initiale Naßfestigkeit eines daraus hergestellten Papiers, insbesondere eines Tissuepapiers, während durch eine Trocknung des Faserstoffes z. B. als Folge einer Weiteroxydation der Carbonylgruppen zu Carboxylgruppen Verluste auftreten können, die verhindern, daß sich das Eigenschafts- Potential völlig ausschöpfen läßt.

- Weitere erfindungsgemäße Varianten kommen dadurch zustande, daß in getrennten Veredlungsstufen, die parallel in einer Stoffaufbereitung integriert sind, entweder unterschiedliche Faserrohstoffe modifiziert werden oder ein- und derselbe Faserrohstoff auf unterschiedliche Art modifiziert wird. Unterschiedlich modifizierte Faserrohstoffe führen schließlich nach einer weiteren Ausführungsform zu einem erfindungsgemäßen Produkt, wenn diese unterschiedlich modifizierten Faserrohstoffe in Mischung verwendet werden, beispielsweise indem diese Mischung über deren Zuführung zu einem bestimmten Kanal eines Mehrschichtstoffauflaufes während der Blattbildung zu einem geschichteten Zwischen- Produkt oder ggf. nach Weiterverarbeitung zu einem geschichteten Endprodukt führt.

Die vorliegende Erfindung wird nun durch Beispiele näher erläutert ohne daß andere Anwendungen ausgeschlossen wären.

165
162
62**BEISPIELE****Testmethoden**

Zur Bewertung der erfindungsgemäßen oxidierten Faserstoffe im Vergleich zu entsprechenden, jedoch nicht durch Oxidation modifizierten Faserstoffen, wurden die folgenden Testmethoden angewandt

1) Herstellung der Prüfblätter

Die Bildung von Prüfblättern (mit einem Flächengewicht von ca 80 g/m²) erfolgte nach dem Rapid-Kothen-Verfahren (DIN 54 358-1, Februar 1981, s auch ISO 5269-2 1980) Die so erhaltenen Prüfblätter wurden vor der Prüfung auf physikalische Eigenschaften z B mittels der Zugprüfung grundsätzlich über eine Zeitdauer von mindestens 12 Stunden in Normklima bei einer Temperatur von (23±1) °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von (50±2) % gemäß DIN EN 20187, Papier, Pappe und Zellstoff, Normklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung, November 1993 (s ISO 187 1990) klimatisiert.

2) Initiale Nassfestigkeit (Breitenbezogene Bruchkraft (nass)) und Reisslänge (nass)

Als Initiale Naßfestigkeit der erfindungsgemäßen Faserstoffnetzwerke, z B. Papier/Tissuepapier/Nonwoven, wird hiermit die Naßfestigkeit nach DIN ISO 3781, Papier und Pappe, Zugversuch, Bestimmung der breitenbezogenen Bruchkraft nach dem Eintauchen in Wasser, Oktober 1994 (identisch ISO 3781 1983) definiert

Die Zugprüfung wurde dementsprechend bei der experimentellen Überprüfung der Erfindung mit Hilfe eines elektronischen Zugprüfgerätes (Modell 1122, Instron Corp., Canton, Mass., USA) mit konstanter Dehngeschwindigkeit von 10 mm/min unter Verwendung einer Finch - Vorrichtung vorgenommen. Die Breite der Prüfstreifen betrug 15mm. Die Streifenlänge betrug etwa 180 mm. Die freie Einspannlänge bei Verwendung der Finch- Klemme betrug etwa 80mm. Der Prüfstreifen wurde mit beiden Enden in einer Klemme des Prüfgeräts befestigt. Das so gebildete andere Ende (Schlaufe) wurde um einen Bolzen gelegt und bei 20°C mit destilliertem Wasser bis zur vollständigen Sättigung behandelt. Die Wässerungszeit der Proben vor der Zugprüfung wurde auf 30 s festgelegt. Gemessen wurden jeweils 6 Prüfstreifen, das Ergebnis ist als arithmetischer Mittelwert angegeben.

Um sicherzustellen, daß die Naßfestigkeit der Proben sich voll entwickelt hat, was insbesondere bei Proben erforderlich ist, bei denen zusätzliche Naßfestmittel zur Steigerung der Naßfestigkeit, z.B. durch deren Zugabe in der Masse, eingesetzt wurden, wurden die zu prüfenden Proben grundsätzlich vor der Durchführung der Zugprüfung künstlich gealtert. Die Alterung erfolgte durch Erhitzen der Proben im Umlufttrockenschrank auf $(125 \pm 1) ^\circ\text{C}$ über eine Dauer von 10 min.

Für Papier/Tissuepapier/Nonwovenprodukte gilt eine analoge Vorgehensweise nur dahingehend modifiziert, daß die zu untersuchenden Prüfstreifen aus dem fertigen Produkt selbst oder dem daraus gefertigten Produkt entnommen wurden und nicht aus einem Laborprüfblatt entstammen.

Für Tissuepapiere und Tissueprodukte tritt anstelle der DIN ISO 3781 die DIN EN 12625- 5 Tissue- Papier und Tissue- Produkte - Teil 5: Bestimmung der breitenbezogenen Naßbruchkraft, Januar 1999. Die Streifenbreite beträgt dann 50 mm, die freie Einspannlänge ist auf ca. 50 mm verkürzt,

104 767
6

die Eintauchtiefe der durch den Prüfstreifen gebildeten Schlaufe beträgt mindestens 20 mm. Die Wässerungsdauer (Eintauchzeit) ist auf 15 s verkürzt, die Dehngeschwindigkeit wird konstant auf (50 ± 2) mm/min eingestellt, die Messung der Bruchkraft an der in destilliertes Wasser eingetauchten Probe durchgeführt.

Gemessen wurden jeweils 6 Prüfstreifen, das Ergebnis ist als arithmetischer Mittelwert angegeben.

Aus der breitenbezogenen Bruchkraft wurde die Reisslänge (nass) nach der folgenden Formel (s. TAPPI 494-96, Anmerkung 9) berechnet:

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

worin T die initiale Nassfestigkeit in kN/m und
R das Flächengewicht in g/m^2 (im Normklima)

3) Trockenfestigkeit (Breitenbezogene Bruchkraft (trocken))
und Reisslänge (trocken)

Die Trockenfestigkeit wurde nach DIN EN ISO 1924-2, Papier und Pappe, Bestimmung von Eigenschaften bei zugförmiger Belastung . Teil 2: Verfahren mit konstanter Dehngeschwindigkeit, April 1995, (ISO 1924-2 1994) bestimmt.

Im Falle Tissuepapier und Tissueprodukte wird nach DIN EN 12625 - 4, Tissue- Papier und Tissue- Produkte - Teil 4: Bestimmung der breitenbezogenen Bruchkraft, der Bruchdehnung und des Arbeitsaufnahmevermögens, Januar 1999 geprüft.

Aus der breitenbezogenen Bruchkraft wurde die Reisslänge (trocken) nach der folgenden Formel (s. TAPPI 494-96, Anmerkung 9) berechnet:

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

worin T die Zugfestigkeit in kN/m und
 R das Flächengewicht in g/m^2 (im Normklima)

4) Relative Nassfestigkeit

Die relative Nassfestigkeit (NF) wurde wie folgt berechnet:

$$\text{rel. NF} = BK_{\text{nass}} / BK_{\text{trocken}}$$

worin BK_{nass} die breitenbezogene Bruchkraft des nassen Probestreifens ist und BK_{trocken} die breitenbezogene Bruchkraft des trockenen Probestreifens ist, und diese Werte wie zuvor beschrieben ermittelt wurden.

5) Bestimmung des Carboxyl- und Aldehydgehalts

Der Carboxylgruppengehalt der Fasern lässt sich über eine konduktometrische Titration erfassen und wird durch Umrechnen (in $\mu\text{mol/g}$) des so erhaltenen Ladungswerts ermittelt.

Den Aldehydgehalt erhält man, indem man

- eine erste konduktometrische Titration mit der oxidierten Cellulose durchführt, um den Carboxylgruppengehalt zu bestimmen,
- die Aldehydgruppen selektiv zu Carboxylgruppen oxidiert, wie nachstehend beschrieben
- eine zweite konduktometrische Titration durchführt, um den Gehalt der zusätzlich gebildeter Carboxylgruppen zu erfassen und
- die in der ersten und zweiten konduktometrischen Titration erhaltenen Ladungswerte voneinander abzieht und in $\mu\text{mol/g}$ umrechnet.

Die g-Angaben beziehen sich auf den 6h bei 105°C getrockneten Faserstoff.

Die konduktometrische Titration wurde durch Titrieren mit Natriumhydroxid nach Absenken des pHs der Fasersuspension (Stoffdichte <1%) mit HCl (Stoffdichte <1%) auf etwa 3 durchgeführt. Bei einem pH von 3 kommt es zu einem Ionenaustausch an den Carboxylatfunktionen, sodass man die H-Form erhält. Eine optimale NaCl-Konzentration ($0,2 \times 10^{-3}$ M) wird gebraucht, um das Donnan-Gleichgewicht zu unterdrücken, d.h. den pH-Unterschied zwischen der Faser und dem pH der umgebenden Lösung zu unterdrücken. Während der Titration leitet man Stickstoffgas durch die Suspension, um O₂ und CO₂, welche die Titration stören, zu entfernen. Während der Titration zeichnet man sowohl die pH- als auch die Leitfähigkeitsänderungen auf. Man nimmt die Länge des Leitfähigkeitsplateaus als Mass für die Menge an schwachen Säuren in der Probe, und berechnet dieses aus dem Volumen der eingesetzten Natriumhydroxidlösung und ihrer Konzentration. Das Meßverfahren wird bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt.

Ein geeignetes Verfahren zur Durchführung der konduktometrische Titration und Bestimmung des COOH-Gehalts wird auch von S.Katz in "Svensk Papperstidning" 6/1984, S.48 beschrieben. S. Katz beschreibt auch die Unterscheidung von Sulofonsäuregruppen und COOH-Gruppen in Sulfitzellstoff.

Die Oxidation der Aldehydgruppen zu COOH-Gruppen wurde wie folgt durchgeführt. Der Zellstoff (1-2g) wurde in deionisiertem Wasser (100ml) suspendiert und der pH mit HCl/NaOH auf 5 eingestellt. Vor der Oxidation gibt man etwa eine stöchiometrische Menge H₂O₂ zu (bezüglich der geschätzten Menge der Aldehydfunktionen, s. unten), um eine eventuelle Chlorbildung während der Reaktion zu unterdrücken. Ein mol Aldehydgruppen erfordert die Zugabe von 1 mol NaClO₂, sodaß man zu diesem Zeitpunkt den Aldehydgehalt abschätzen

sollte. Man kann den NaClO_2 -Verbrauch jedoch überwachen und setzt einen Überschuss ein (ca. 10%). Das NaClO_2 wird unter Rühren der Suspension in kleinen Portionen zugegeben, wobei man den pH bei 5 hält (Temperatur 20-25°C). Nach der NaClO_2 -Zugabe stellt man ggf mit Natriumhydroxid den pH nochmals auf PH5 ein und lässt die Suspension über Nacht rühren. Nach dem Entwässern, kann man den Zellstoff, wie zuvor beschrieben zur konduktometrischen Messung des COOH-Gehalts einsetzen.

6) WRV (Wasserrückhaltevermögen)

Der WRV-Wert wird auf folgende Art und Weise bestimmt:

Das Prinzip zur Bestimmung des WRV-Werts beruht auf dem Abschleudern gequollener Zellstoffproben bei Raumtemperatur in einem mit speziellen Einsätzen versehenen Zentrifugenbecher bei 3000-facher Erdbeschleunigung. Der WRV-Wert in Prozent (Massenanteile in Prozent) gibt den nicht abschleuderfähigen Wasseranteil in der Probe an.

Die Durchführung erfolgte in Anlehnung an das Zellcheming-Merkblatt IV/33/57: (ausgegeben am 1. Januar 1957)

- man nimmt einen Faserstoff, den man mit einem Überschuss Wasser als Quellmittel behandelt hat.
- Die Röhrchen für die Zentrifugeneinsätze werden zu etwa 2/3 des Volumens mit der feuchten Zellstoffprobe ohne festes Pressen befüllt.
- Es ist jeweils eine Dreifachbestimmung durchzuführen.
- Die Röhrchen werden in die Zentrifugierbecher eingesetzt.

- Zentrifugierbedingungen. 15 Min. bei 4800 Umdrehungen
- Nach Stillstand der Zentrifuge werden die Röhrchen herausgenommen und der abgeschleuderte Stoff sofort mit Hilfe einer Pinzette möglichst vollständig in die vorher bei 103 °C getrockneten und bei Raumtemperatur tarierten Wägegläschen überführt und gewogen. (Glaskugel vorher entfernen)
- Nun werden die Proben mind. 6 Stunden im Umlufttrockenschrank getrocknet; beim Herausnehmen sofort verschließen und im Exsikkator abkühlen lassen.
Nun nochmals wiegen.

Die Berechnung erfolgt nach der folgenden Gleichung:

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

worin W = das Gewicht des feuchten Stoffs darstellt, D das Trockengewicht des Stoffs darstellt; und W minus D = das Gewicht des absorbierten Wassers ist.

7) weitere Parameter

Weitere Prüfverfahren wurden gemäß DIN oder in Anlehnung daran durchgeführt. In den Fällen, in denen von dem normierten Prüfverfahren abgewichen wurde, ist dies beschrieben

DIN EN 20638 Zellstoff: Bestimmung des Trockengehaltes (ISO 638 . 1978); Deutsche Fassung EN 20638 : 1993

109 172
6/9

DIN EN 25264-3 Zellstoff - Labormahlung -Teil 3· Jokro-Mühle-Verfahren (ISO 5264-3 1979) Deutsche Fassung EN 25264-3:1994

DIN EN 25651 Papier, Pappe und Zellstoffe; Maßeinheiten zum Bezeichnen von Eigenschaften (ISO 5651 . 1989); Deutsche Fassung EN 25651 : 1993

DIN ISO 5267-1 Zellstoff und Holzstoff; Prüfung des Entwässerungsverhaltens; Schopper-Riegler-Verfahren; Identisch mit ISO 5267-1 1979

DIN 54357 Prüfung von Zellstoff, Bestimmung der Kappa-Zahl

Beispiel 1:

Ein gebleichter Kraftzellstoff (BSWK; Grapho Celeste, SCA, Östrand (SE), Kappazahl 2,3; Weißgrad 89% ISO wurde bei einer Stoffdichte von ca. 25% mit 0,25 Gew.-% Ozon, bezogen auf otro Faserstoff, bei einer Temperatur von 20°C behandelt. Anschließend wurden, wie zuvor beschrieben, normgerechte Prüfblätter gebildet. Nach dem Trocknen wurde auf die Prüfblätter bei Raumtemperatur (25°C) unterschiedliche Mengen einer 10 Gew.-%-igen, wässrigen Ammonium-Zirkonium-Carbonat-Lösung gleichmäßig aufgesprüht und die Blätter erneut getrocknet.

Die eingesetzten Mengen an Ammonium-Zirkonium-Carbonat-Lösung sind in der Tabelle dargestellt (als Gew.%, auf Trockengewicht des Blatts bezogen).

170 173
70

Tabelle 1:

No.	O ₃	AZC	Flg. ¹	Trocken- bruch- kraft	Nass- bruch- kraft	Reiss- länge trocken	Reiss- länge nass	relat. Nass- fest
	[Gew%]	[Gew%]	[g/m ²]	[N/15mm]	[N/15mm]	[m]	[m]	[%]
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

¹ Flächengewicht

Den in der Tabelle aufgelisteten Werten ist zu entnehmen, dass bereits bei einer Einsatzmenge von nur 1,38 % Ammoniumzirkoniumcarbonat eine relative Nassfestigkeit von 7,1 % erzielt wurde. Bezogen auf den unbehandelten Zellstoff beträgt die relative Nassfestigkeit annähernd 9 %.

Beispiel 2.

In diesem Anwendungsbeispiel wurde ein Teil eines gebleichten Fichtensulfitzellstoff 5 min gemahlen.

Proben des ungemahlenen bzw. gemahlenen Zellstoffs wurden in wässriger Suspension bei einer Konsistenz von 1,5 % bei pH 3,0 mit Natriumhypochlorit in Gegenwart von 4-OH-TEMPO behandelt (Raumtemperatur, Reaktionsdauer: 3h). Anschließend wurde der so vorbehandelte Zellstoff gewaschen.

191-174
71

Dann wurden jeweils von dem Zellstoff, wie zuvor beschrieben, normgerechte Prüfblätter auf einem Blattbildner gebildet. Auf die noch feuchten Blätter wurde vor dem Trocknen eine wässrige 2%-ige (Gew.-%) Ammonium-Zirkonium-Carbonat-Lösung aufgesprüht.

Die Bedingungen der Oxidation des gebleichten Nadelholzsulfitzellstoffs und die Einsatzmengen an Ammonium-Zirkonium-Carbonat (AZC)-Lösung sind in der Tabelle 2 aufgeführt. Die Zeitangabe bezieht sich auf die Dauer der Oxidation.

Tabelle 2

No.	Zeit	4-Hydroxy- TEMPO		NaOCl		2n HCl	AZC Ungemahlen	AZC gemahlen
	[min]	[%]	[g]	[%]	[ml]	[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

Anm. Die Prozentangaben sind Gew.-%, bezogen auf den eingesetzten Zellstoff (otro)

Anschließend wurde das Blatt getrocknet und die Zugfestigkeiten der Prüfblätter ermittelt. Die Festigkeitseigenschaften der Prüfblätter aus den verschiedenen Versuchsreihen sind in den Tabellen 3 bis 6 aufgeführt. Die Effekte der Behandlung mit AZC sind in den Tabellen 4 und 6 aufgeführt. Die entsprechenden Vergleichswerte, ohne Zusatz von AZC, sind in den Tabellen 3 und 5 dargestellt.

172 775
72

Tabelle 3
Faserstoff ohne Zusatz von AZC

Prüfreihe Ungemahlen	Bruchkraft Trocken [N/15mm]	Reisslänge Trocken [m]	Bruchkraft Nass [N/15mm]	Reisslänge Nass [m]	rel Nassf. [%]
Referenz	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

Tabelle 4
Faserstoff mit Zusatz von AZC

Prüfreihe Ungemahlen	Bruchkraft Trocken [N/15mm]	Reisslänge Trocken [m]	Bruchkraft Nass [N/15mm]	Reisslänge Nass [m]	rel Nassf. [%]
Referenz	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

173-176
23

Tabelle 5
Faserstoff nach Mahlung ohne Zusatz von AZC

Prüfreihe gemahlen	Bruchkraft Trocken [N/15mm]	Reisslänge Trocken [m]	Bruchkraft Nass [N/15mm]	Reisslänge Nass [m]	rel Nassf [%]
Referenz	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	56,20	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

Tabelle 6
Faserstoff nach Mahlung und Zusatz von AZC

Prüfreihe Gemahlen	Bruchkraft Trocken [N/15mm]	Reisslänge Trocken [m]	Bruchkraft Nass [N/15mm]	Reisslänge Nass [m]	rel. Nassf. [%]
Referenz	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

Überraschenderweise zeigt sich bei Zusatz der AZC-Lösung ein deutlicher Anstieg sowohl der Trockenfestigkeiten als auch der Nassfestigkeiten. So können im feuchten Zustand noch immer 24% der Reisslänge, die im trockenen Zustand erreicht wird, erhalten werden.

174

Die Beispiele zeigen im Vergleich zur Referenz (unbehandelter Zellstoff) einen signifikanten Anstieg der Festigkeitswerte, sobald die Ammonium-Zirkonium-Verbindung aufgesprüht wird.

PATENTANSPRÜCHE

1. Vernetzter cellulosehaltiger Faserstoff, in dem die Hydroxygruppen am C(6) von Glucoseeinheiten der Cellulose zu Aldehyd- und/oder Carboxy-Gruppen oxidiert sind, die mit einem metallhaltigen Vernetzungsmittel ausgewählt aus Übergangsmetallen der Gruppen IVa, Va, VIa, VIIa und VIIIa, Aluminium und Zink vernetzt sind
2. Cellulosehaltiger Faserstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtgehalt an Aldehyd- und/oder Carboxygruppen mindestens 50 µmol/g Faserstoff (als Trockengehalt nach DIN EN 20638) beträgt.
3. Cellulosehaltiger Faserstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Zirkonium oder Aluminium ist
4. Cellulosehaltiger Faserstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen des zur Oxidation eingesetzten Faserstoffs aktiviert sind.
5. Papier oder Nonwoven, das den Cellulosehaltigen Faserstoff gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-4 umfasst
6. Papier oder Nonwoven gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Tissuepapier ist.
7. Papier oder Nonwoven gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Reißlänge im nassen Zustand von mehr als 400m aufweist.
8. Papier oder Nonwoven gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5-7, dadurch gekennzeichnet, daß es eine relative Naßfestigkeit von mindestens 5% aufweist.

176 177

9 Papier- oder Nonwovenprodukt, das aus mindestens einer Lage des Papiers oder Nonwovenes gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 5-8 besteht

10. Papier- oder Nonwovenprodukt gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Tissueprodukt ist.

11. Tissueprodukt gemäß Anspruch 9 oder 10, in der Form eines Wischtuchs, Sanitärprodukts, Papiertaschentuchs, Haushaltstuchs, Handtuchs, Tuchs für den Gebrauch im Gesicht, einer Serviette, Bettwäsche oder eines Kleidungsstücks.

12. Verfahren zur Herstellung des vernetzten cellulosehaltigen Faserstoffs gemäß Anspruch 1-4, welches die folgenden Schritte umfaßt.

(A) das Oxidieren von OH-Gruppen am C(6) von Glucoseinheiten der Cellulose im cellulosehaltigen Faserstoff mit einem Oxidationsmittel zu Aldehyd- und/oder Carboxy-Gruppen; und

(B) das Vernetzen der oxidierten Fasern mit einem metallhaltigen Vernetzungsmittel, wobei das Metall, aus Übergangsmetallen der Gruppen IVa, Va, VIa, VIIa und VIIIa, Zink und Aluminium ausgewählt wird.

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxidationsmittel eine Nitroxyverbindung, gegebenenfalls in Kombination mit einem Primäroxidationsmittel ist

14 Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Primäroxidationsmittel aus Ozon, Hypochlorit, Hypobromit, Persäuren, oxidierenden Metallverbindungen oder Oxidasen ausgewählt wird.

15 Verfahren gemäß Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitroxyverbindung eine sterisch

117
180

abgeschirmte, organische nichtkonjugierte Nitroxyverbindung ist

16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 13-15, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitroxyverbindung ein gegebenenfalls in 4-Position substituiertes 2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny1-1-oxyl (TEMPO) ist

17. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12-16, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel ein Zirkoniumsalz oder Aluminiumsalz ist.

18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkoniumsalz Ammoniumzirkoniumcarbonat (AZC) ist.

19. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12-18, dadurch gekennzeichnet, daß man den cellulosehaltigen Faserstoff nach dem Oxidieren im trockenen oder in noch feuchtem Zustand mit einer Lösung des Vernetzungsmittels in Kontakt bringt

20. Verfahren gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß das Inkontaktbringen durch Besprühen mit der Lösung des Vernetzungsmittels erfolgt.

21. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Faserstoff zu einem Papier oder Nonwoven formiert wird, bevor man ihn mit der Lösung des Vernetzungsmittels besprüht.

22 Verfahren zur Herstellung eines Papiers oder Nonwovenes gemäß den Ansprüchen 5-8, die folgenden Schritte umfassend.

das Oxidieren von OH-Gruppen am C(6) von Glucoseeinheiten der Cellulose im cellulosehaltigen Faserstoff mit einem Oxidationsmittel zu Aldehyd- und/oder Carboxy-Gruppen,

das Naßlegen des oxidierten Faserstoffs;

178
187

TRADUCCION OFICIAL NO. 8041

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

REPÚBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

**Certificación de Prioridad sobre la Presentación
de una Solicitud de Patente**

Expediente: 199 53 591.4

Fecha de Solicitud: 8 de noviembre de 1999

Solicitante/Titular: SCA Hygiene Products GMBH, Mannheim/DE

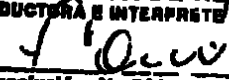
Denominación: Sustancias Fibrosas con Contenido de
Celulosa, Oxidadas, con Reticulación de
Metales, y Productos Fabricados a Partir
de las Mismas

IPC: D 21 H, D 06 Q

Los documentos adjuntos son una reproducción correcta y
exacta de los documentos originales presentados para esta
solicitud de patente.

Munich, 23 de octubre 2000
Oficina Alemana de Marcas y Patentes
El Presidente
Fdo.: firma ilegible
Wehner

(Cinta y sello de oblea):
OFICINA ALEMANA DE MARCAS Y PATENTES

LUZ ANRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL

Resolución No. 599 Minjusticia

182
179

80 169 u6/n1

SCA Hygiene Products GMBH

Sandhofer Str. 176

DE - 68305 Mannheim

Sustancias Fibrosas con Contenido de Celulosa, Oxidadas, con Reticulación de Metales, y Productos Fabricados a Partir de las Mismas

La presente invención se relaciona con sustancias fibrosas con contenido de celulosa, oxidadas, con reticulación de metales, y productos obtenidos a partir de las mismas. Entre éstos se encuentran especialmente productos planos como papeles o nonwoven (tela no tejida). Un aspecto especialmente preferido de la invención tiene que ver con papeles y productos tisú obtenidos de tales sustancias fibrosas celulósicas, las cuales se distinguen por propiedades útiles, en particular respecto a su resistencia y su comportamiento frente a la acción de humedad externa. Además, la invención pone a disposición un proceso para la fabricación de sustancias fibrosas oxidadas, con reticulación de metales, y de los productos derivados de ellas.

Productos planos, que contienen sustancias fibrosas con contenido de celulosa según la invención, o bien, que se fabrican de ellos, pueden presentarse en diferentes formas y, correspondientemente, se designan también de manera distinta: Así, el concepto "aglomerado filamentosos" se emplea en el ámbito germano-parlante en diferente forma (cfr. A este

188

respecto: Manual de la Fabricación de Papel y Cartulina (Léxico del Papel), segunda edición, tomo II, 1971, página 1997: ISBN 3 500 16 000 X). En el idioma técnico del fabricante de papel se emplea el concepto para un entramado de fibra húmedo, que se crea durante la formación de la hoja a partir de una suspensión acuosa de sustancia fibrosa, con desagüe simultáneo sobre una o entre dos mallas finas continuas en rotación. Se habla entonces de un aglomerado filamentosamente húmedo, la hoja húmeda inicialmente formada o, en el caso de una máquina de papel industrial, también de una banda aún húmeda de papel formada inicialmente. Con contenidos secos mayores, se usan más los conceptos hoja, hoja de papel o banda, o bien, banda de papel.

Además, los conceptos aglomerado filamentosamente y materiales de aglomerado filamentosamente se emplean para una amplia paleta de productos que, en cuanto a sus propiedades, se ubican de un lado entre los grupos papel, cartulina, cartón y, de otro, entre los productos textiles, y que hoy se agrupan bajo el concepto "nonwovens" (telas no tejidas) (véase ISO 9092 - EN 29092). Para la producción de nonwovens se emplean un gran número de los procesos de fabricación más variados como, por ejemplo, los denominados procesos de deposición con aire - y los procesos con deposición pegada - pero también los llamados procesos con deposición en húmedo, en los que predominan ampliamente los primeros, como selección típica de los denominados procesos con deposición en seco, y los procesos con deposición en húmedo similares a la fabricación de papel constituyen más bien un grupo marginal.

Los nonwovens (telas no tejidas) se consideran en la actualidad un grupo independiente de productos. Los nonwovens (telas no tejidas) comprenden aglomerado filamentosos y materiales de aglomerado filamentosos y productos terminados, fabricados a partir de ellos, a menudo para consumo higiénico. Estos materiales compuestos, con frecuencia de apariencia textil, vienen en forma de estructuras planas porosas, flexibles, obtenidas no mediante los métodos clásicos de la ligamiento de tejido de urdimbre y trama o mediante la formación de mallas, sino mediante entrelazamiento y/o mediante unión cohesiva y/o adhesiva de fibras textiles sintéticas típicas que pueden darse, por ejemplo, en forma de hilos preelaborados con longitud continua o discreta, como hilos sintéticos producidos in situ, o en forma de fibras cortadas. Alternativamente se pueden fabricar de mezclas de fibras sintéticas en forma de fibras cortadas y fibras de fuente natural, por ejemplo, fibras vegetales de fuente natural (véase DIN 61 210 T2 de octubre de 1998 así como ISO 9092 - EN 29092)

"Papeles" son igualmente materiales planos, sin embargo, esencialmente de fibras de fuente natural que se forman mediante desagüe de una suspensión de sustancia fibrosa sobre una o entre dos mallas finas continuas en rotación, y densificación subsiguiente y desagüe, o bien, desecado de la pasta fibrosa así resultante (cfr. DIN 6730, mayo de 1996). La norma limita el rango de la masa relativa a la superficie (peso por unidad de superficie) para papel a $\leq 225 \text{ g/m}^2$.

182¹⁸⁵

"Cartulina" se define en DIN 6730 de manera análoga al papel, pero el rango del peso por unidad de superficie va de 150 g/m² a 600 g/m², es decir, se da aquí una coincidencia con el papel. El concepto cartón sólo es usual en el ámbito germano-parlante.

El concepto "cartón" se encuentra definido en DIN 6730 como concepto más amplio para cartón macizo y cartón corrugado y comprende productos en el rango de peso por unidad de superficie > 225 g/m².

Debido a la coincidencia básica de los procesos de fabricación (deposición en húmedo), la fabricación de "tisú" se cuenta entre los procesos de fabricación de papel. La fabricación de tisú o, mejor, la fabricación de tisú crudo, cuando se da a entender el producto (intermedio) de una sola lámina elaborada en una máquina especial de papel de la máquina de tisú o de papel tisú, se diferencia de la fabricación de papel por el peso por unidad de superficie extremadamente bajo, tradicionalmente por debajo de 40 g/m² y la capacidad útil de absorción específica mucho más alta. La capacidad útil específica resulta de aquella capacidad útil, en la que la capacidad útil se refiere al volumen de la probeta ensayo antes de la comprobación (longitud, ancho, espesor de la probeta entre las piezas de sujeción antes del esfuerzo de tracción). Por lo demás, el papel y el papel tisú, así como los papeles tisú, que se distinguen por la materia prima, los aditivos químicos y las condiciones de fabricación, se diferencian en términos generales en lo que respecta al módulo de elasticidad, que caracteriza el

186
183

comportamiento de tensión-alargamiento de estos productos planos como parámetro del material.

La alta capacidad útil de absorción específica de un tisú resulta del crespado externo o interno. El primero se genera mediante recalcado de la banda de papel adherida a un cilindro de desecado mediante la acción de un rascador de crespado o, en el último caso, mediante velocidad diferencial entre dos mallas finas ("soportes"). Gracias a estos procesos la banda de papel deformable plásticamente, aún húmeda, se afloja mediante recalcado y tundido y, con ello, se la hace más alargable al esfuerzo, que un papel no crespado. De la alta capacidad útil de absorción específica (véase DIN 12625-4 y DIN EN 12625-5) resultan la mayor parte de las propiedades comunes de uso del tisú y los productos tisú.

Un ejemplo de papeles y productos de papel son papeles higiénicos, en particular papeles tisú y los productos higiénicos producidos de ellos (productos tisú), que se utilizan por ejemplo en el cuidado e higiene corporal, en el hogar, la industria, en el campo institucional en los procesos de limpieza más diversos. Ellos sirven para la absorción de líquidos, para decoración, para embalaje o también solamente como material de base, tal como es habitual en la práctica médica o en un hospital. Los productos higiénicos en su amplia variedad se cuentan en la actualidad entre los productos de consumo diario.

De los papeles sanitarios forman parte en primer lugar todos los papeles tisú crespados en seco aunque también los papeles crespados en húmedo, lo mismo que guatas de celulosa o de pasta de madera.

Como "papeles tisú" o, mejor, como papeles tisú crudos se describen en general los productos intermedios de una sola lámina que salen de la máquina, de papel liviano, normalmente crespado en seco sobre un cilindro denominado Yankee con la ayuda de un rascador de crespado. En este caso el tisú en bruto de una sola lámina puede estar conformado por varias capas.

Como "productos tisú" se designan todos los productos finales fabricados de una sola lámina o, varias, que se orientan a satisfacer las necesidades del consumidor final, es decir, que se confeccionan con el perfil de demanda más variado.

Propiedades típicas de los papeles tisú son la excelente capacidad de absorber energía de esfuerzo de tracción, su capacidad de fruncido, una excelente flexibilidad análoga a la de los textiles, propiedades que se denominan a menudo suavidad de arrugado, una alta suavidad superficial, un elevado volumen específico con densidad táctil, una capacidad de absorción de líquido lo más alta posible y, dependiendo de la aplicación, una adecuada resistencia en húmedo y en seco, así como una apariencia óptica interesante de la superficie exterior del producto. Debido a estas propiedades los papeles tisú se utilizan por ejemplo como toallas limpiadoras, productos sanitarios (por ejemplo, papeles

188
25

higiénicos), como pañuelos de papel, como pomos cosméticos o como servilletas.

En el campo de aplicación de la invención sin embargo dichos materiales o productos, que en círculos especializados se denominan productos de "pelusa", como por ejemplo el material de absorción para pañales, artículos de higiene femenina incluyendo vendas, tampones, calzoncitos o artículos para la incontinencia y similares.

Los papeles y productos de papel en estado húmedo o seco se encuentran expuestos a menudo a requerimientos de resistencia muy diversos. Por ejemplo, en el caso del papel de embalaje tiene que garantizarse que, incluso bajo la acción de la lluvia, conserve sus resistencia por lo menos durante un tiempo determinado. Por otra parte, un papel higiénico - algún tiempo después del uso - debería diluirse en el agua, con el fin de evitar un atascamiento de los sistemas sépticos. Simultáneamente el papel higiénico no puede perder sus propiedades de resistencia durante el uso, es decir, en el momento en que entra brevemente en contacto con la humedad de lo excrementos.

Una síntesis general de la fabricación de sustancia fibrosa y papel se encuentra en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991 (5ª edición), tomo A18, "Paper and Pulp" (Papel y Pulpa), 545 a 691.

T89
186

Por lo tanto, con respecto a la descripción de las propiedades de resistencia de papeles se distingue a menudo en el estado de la técnica entre la "resistencia en seco", la "resistencia inicial en húmedo", la resistencia "temporal" y "permanente" en húmedo de un papel. Esto es válido también para los papeles tisú y los productos tisú.

La resistencia en seco se determina por lo general en forma similar; en el caso del papel habitualmente de acuerdo con DIN EN ISO 1924-2, Papel y Cartulina, Determinación de Propiedades bajo Carga de Tensión, Parte 2: Proceso con Velocidad Constante de Alargamiento, abril 1995, (ISO 1924-2: 1994). En el caso del papel tisú y los productos tisú los ensayos se realizan según DIN EN 12625 - 4 Papel Tisú y Productos Tisú, Parte 4: Determinación de la Fuerza de Ruptura a lo Ancho, Alargamiento de Ruptura y de la Capacidad Útil de Absorción, enero de 1999.

El concepto de resistencia inicial en húmedo se empleó en un comienzo exclusivamente en la caracterización de pastas en bruto para la fabricación de papel como pulpa de madera; más tarde se amplió también a la pasta mecánica de madera. La resistencia inicial en húmedo se determina en este caso en una tira de ensayo producida en el aparato Rapid-Köthen de 100 g/m² según la hoja de instrucciones Zellcheming VI/6.

En forma similar se determinan el índice inicial de resistencia a la tracción en húmedo, el comportamiento inicial de alargamiento por tracción en húmedo y el índice inicial de resistencia en húmedo - absorción de energía de

190
18x

una hoja de laboratorio prensada en húmedo según SCAN M 11 y SCAN M 12, con la diferencia de que en estos casos las tiras de ensayo de las hojas obtenidas en laboratorio se comprueban de acuerdo con los métodos generales de ensayo de resistencia con una máquina electrónica de comprobación de tracción, sin requerir un aparato de ensayo especial (véase Werner Franke (editor), Ensayo de Papel, Cartulina, Celulosa y Pulpa, tomo 3, Ensayo Físico-Técnico de Sustancias Fibrosas para Papel, página 86 - 87, Springer Verlag, ISBN 3-540-55896-9).

La resistencia inicial en húmedo caracteriza originalmente la resistencia luego de la formación de la hoja, en particular se da a entender aquí la resistencia de la banda de papel en húmedo inicialmente formada en el momento de la primera transferencia libre, por ejemplo, de la sección de la malla fina a una sección posterior de prensado.

En el estado más nuevo de la técnica se halla en uso una definición más amplia de la resistencia inicial en húmedo, en contraposición al estado anterior. Ésta sirve básicamente como parámetro para la caracterización del comportamiento de resistencia de papeles remojados, productos de papel y de papeles tisú, así como de productos tisú. Ella se obtiene como resistencia a la tracción de un papel mojado durante un tiempo determinado.

Así, en efecto, la WO 97/36052 y la US 5,760,212 definen la resistencia inicial en húmedo con ayuda de la determinación habitual de resistencia en húmedo de procesos de medición comparables. En este caso sin embargo la denominada

191
186

Resistencia Inicial en Húmedo corresponde a la resistencia en húmedo de un espécimen (tira de ensayo) de una hoja de ensayo de peso dado por unidad de superficie, producida bajo condiciones estándar, determinada luego de un remojo previo de la tira de ensayo con un aparato normalizado de comprobación de tracción bajo condiciones normalizadas de ensayo.

Como criterios adicionales para la evaluación de la resistencia de un producto luego de remojarlo (resistencia en húmedo) y, con ello, como criterios para su utilización en la práctica diaria (por ejemplo, el comportamiento de disolución de un papel higiénico luego de su uso, con el fin de evitar un atascamiento de sistemas sépticos) se introducen y emplean en los folletos ya mencionados conceptos como resistencia temporal y permanente en húmedo adicionalmente a la resistencia inicial en húmedo. Como criterios de diferenciación entre la resistencia inicial, temporal y permanente en húmedo sirven aquí la duración de remojo y la disminución de la resistencia en húmedo con el tiempo.

En estos folletos, como criterio de la evaluación de la resistencia temporal en húmedo, se determina mediante cálculos a partir de valores de medición una tasa de disminución, configurándose la diferencia de la llamada resistencia inicial en húmedo como la resistencia en húmedo luego de 5 segundos de duración de remojo y la resistencia en húmedo luego de 30 minutos de duración de remojo para pruebas de ensayo que, con el fin de aumentar la resistencia en húmedo, se trataron previamente en alguna forma, por

ejemplo, mediante la adición de un agente resistente en húmedo o mediante la modificación de la sustancia fibrosa. Análogamente a este proceso se determina la diferencia de las mediciones correspondientes para las pruebas de ensayo no tratadas. Finalmente, la diferencia de las resistencias de las pruebas de ensayo tratadas se pone en relación con la diferencia de las resistencias de las pruebas de ensayo no tratadas y se expresa en porcentaje.

En forma simplificada esto significa que bajo resistencia temporal en húmedo hay que entender la caída de la resistencia de una hoja de papel o de papel tisú o de un producto tisú que, luego de un remojado del papel, del papel tisú o del producto tisú, una vez transcurrido un período de tiempo dado por definición de la acción de la humedad (remojado), se puede determinar mediante técnicas de medición con ayuda de un método de ensayo estándar.

Por el contrario, la resistencia permanente en húmedo hay que entenderla como la conservación de la resistencia incluso después de la acción más prolongada de la humedad, por ejemplo durante un lapso superior a los 30 minutos.

Lo mismo es válido para aglomerados filamentosos y productos fabricados a partir de ellos.

En la comprobación experimental de la presente invención se procedió fundamentalmente de manera similar; sin embargo, en la obtención y descripción de los resultados se recurrió, en la medida de lo posible, a normas nacionales, europeas o

193
190

internacionales existentes y las comparaciones entre pruebas de ensayo tratadas y no tratadas se llevaron a cabo únicamente sobre la base de una resistencia a la tracción (en húmedo) designada como resistencia inicial en húmedo.

De aquí se deducen para la descripción de los resultados respecto a un aumento de la resistencia (en húmedo) en el caso de las sustancias, productos, productos intermedios y sustancias fibrosas en bruto modificadas, según la invención (obtenidas, por ejemplo bajo aplicación de los procesos según la invención), otras definiciones de parámetros apropiados, por ejemplo, una definición adicional de la resistencia inicial en húmedo, los cuales se definen a continuación en su conexión con los procesos de comprobación empleados o se incluyen mediante la referencia a las normas correspondientes. El procedimiento respectivo se incluye antes de los ejemplos de la presente invención bajo la sección "Procesos de Ensayo".

Un papel de una sustancia fibrosa con contenido de celulosa, no tratada, pierde típicamente 95% a 97% de su resistencia en seco al saturarlo con agua, de manera que normalmente no puede utilizarse en estado remojado o húmedo. Esto se debe a que los productos de papel desarrollan una resistencia en seco como consecuencia de enlaces de hidrógeno entre las fibras. Cuando se humedece el papel, el agua rompe los enlaces de hidrógeno y reduce por lo tanto la resistencia del papel.

Existen dos técnicas importantes, empleadas desde hace mucho tiempo, para aumentar la resistencia en húmedo de los

191

productos de papel. Una técnica impide, por ejemplo, mediante aplicación a las fibras de un material hidrófobo, que el agua alcance los enlaces de hidrógeno y los rompa. El segundo procedimiento consiste en proveer al papel con aditivos, o bien, reactivos, que favorecen la formación de enlaces entre las fibras durante la fabricación mediante adición a la masa.

Para aumentar la resistencia en húmedo de acuerdo con la segunda técnica se emplean poli(etileniminas), resinas de poliamida-epiclorhidrina y condensados de urea, melamina o formaldehído. El empleo de dichas resinas sintéticas tiene como resultado una resistencia permanente en húmedo. Por otro lado, también se puede lograr una mayor resistencia en húmedo mediante la adición de almidones o derivados de almidón solubles en agua. No obstante, este efecto es solamente temporal y se reduce a medida que el derivado de almidón se disuelve. Además de los aditivos mencionados, se emplean también como agentes resistentes en húmedo derivados de celulosa solubles, modificados. Así, por ejemplo, es corriente la adición de celulosa carboximetilica como aditivo junto con las resinas mencionadas de poliamida-epiclorhidrina.

Con el fin de unir entre sí fibras de celulosa, de acuerdo con la segunda técnica, y aumentar de ese modo la resistencia, la US-5 873 979 enseña la conversión de la funciones hidroxí de la celulosa con un ácido C2-C9-dicarboxílico.

195
192

Una preparación similar consiste en la reticulación de las funciones hidroxil de la celulosa mediante átomos de metales. Esto se enseña por ejemplo en la GB-1 385 895, la cual se refiere a un proceso para aumentar la resistencia de sustancias fibrosas con contenido de celulosa, mediante adición de compuestos de circonio. JP-A-63-211399 enseña la adición de un compuesto de circonio a una suspensión de fibras de circonio y fibras de celulosa en la fabricación de papel húmedo. La lámina resultante de papel-circonio es suave y fácil de manipular como papel de embalaje. Según JP-A-6-17399 se adiciona un compuesto de circonio (preferiblemente carbonato de amonio-circonio (AZC, por sus siglas en alemán)) a una suspensión de celulosa, con el fin de reducir la adhesión de los ingredientes viscosos concomitantes a la máquina de papel y facilitar su operación, y con el fin de producir protuberancias microscópicas en la superficie del papel base y, de este modo, mejorar las propiedades de impresión en huecograbado, sin disminuir la resistencia entre las láminas. SU-A-1 268 649 y SU-A-1 268 648 revelan un agente reticulador a base de un polímero con contenido hidroxil, soluble en agua, que en combinación con un tratamiento de poliacrilamida aumenta la resistencia mecánica del papel. US-4 647 505 enseña el tratamiento de fibras de celulosa, por ejemplo celulosa de madera con compuestos de titanio y/o circonio, para incrementar su idoneidad como agentes reforzantes en productos de cemento.

Técnicas modificadas para aumentar la resistencia de papeles en estado húmedo se enseñan en las solicitudes WO 97/36051, WO 97/36053, WO 97/36037, WO 97/36054 y WO 97/ (sic).

176
193

WO 97/36051 describe papeles resistentes temporalmente en húmedo, que se obtienen mediante enlace de un polímero polihidroxi (por ejemplo, celulosa) con ácido alquenocarbónico 1,2-bisustituido, disociación oxidativa del doble enlace del ácido alquenocarbónico en funciones aldehído y reticulación de los grupos hidroxi del polímero polihidroxi con las funciones aldehído.

WO 97/36053 describe un producto de papel con resistencia temporal en húmedo, el cual comprende (a) fibras celulósicas y (b) en aglutinante, que incluye (b-1) un polímero de polialdehído y (b-11) un polisacárido soluble en agua con grupos cis-OH.

WO 97/36037 describe las fibras celulósicas modificadas con aldehído, que sirven de base al producto de papel según WO 97/36051.

WO 97/36054 revela un compuesto que les otorga a los papeles una resistencia temporal en húmedo y que comprende el producto de oxidación de ozono (con contenido de grupos aldehído) de un polisacárido, en el cual los grupos OH en por lo menos una unidad repetitiva del polisacárido son grupos OH cis-permanentes. Este documento describe además un producto de papel que comprende fibras celulósicas en combinación con el compuesto ya indicado y un proceso para fabricación de los compuestos del papel.

194

WO 97/36052 describe un papel con resistencia inicial en húmedo que

(a) comprende fibras celulósicas con grupos aldehído libres, provenientes de fibras celulósicas, que incluyen un polisacárido (preferiblemente galactosa y/o manosa), en el cual los grupos OH de por lo menos una parte de las unidades repetitivas son grupos OH cis-permanentes, en combinación con

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

Como la celulosa presenta grupos OH trans-permanentes, el truco de la invención consiste en oxidar la porción de hemicelulosa de pastas químicas de madera, que presentan una alta proporción de hemicelulosa, y utilizar el producto de la oxidación como "aglutinante". Las hemicelulosas se derivan de (poli)sacáridos con grupos OH cis-permanentes (por ejemplo, galactosa, manosa), que se oxidan rápidamente en grupos aldehído y luego, según la enseñanza de este documento, pueden conformar enlaces de (hemi)acetal, que mantienen unido el papel.

En las cinco solicitudes anteriormente descritas se manifiesta la suposición de que la resistencia temporal en húmedo alcanzada hay que atribuirla a la conformación de enlaces de (hemi)acetal entre los grupos hidroxil de la celulosa y las funciones aldehído generadas, que les otorgan a los productos una mayor resistencia que los simples enlaces

198
195

de hidrógeno, pero que, no obstante, se rompen en forma relativamente rápida en contacto con el agua.

Por consiguiente, el objetivo de la presente invención consiste en proveer

- una sustancia fibrosa con contenido de celulosa que pueda tener como resultado (productos) papel/nonwoven (tela no tejida) con parámetros apropiados de resistencia,
- y los procesos de fabricación para esta sustancia fibrosa, el papel/nonwoven (tela no tejida) y los productos de papel/nonwoven (tela no tejida).

Este objetivo se soluciona mediante una sustancia fibrosa con contenido de celulosa, reticulado, en el cual las funciones OH en el C(6) de la unidad glucosa de la celulosa se oxidan en grupos aldehído y/o carboxílicos, que se reticulan con un metal, seleccionado de los metales de transición de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, cinc y aluminio.

La presente invención se refiere también a un papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida), en donde el papel tisú en el marco de la invención constituye una incorporación del papel especialmente preferida que contiene la sustancia fibrosa reticulada;

y un producto de papel/nonwoven (tela no tejida), especialmente un producto tisú, que consta por lo menos de

199
196

una lámina del papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida) según la invención.

Cada lámina puede estar conformada en este caso por una o varias capas, que comprenden la sustancia fibrosa según la invención.

Por último, objeto de la presente invención son también procesos para fabricar las fibras, el papel/nonwoven (tela no tejida) y del producto de papel/nonwoven (tela no tejida).

SUSTANCIA FIBROSA CON CONTENIDO DE CELULOSA, RETICULABLE

En la sustancia fibrosa con contenido de celulosa, según la invención, los grupos hidroxilo en el C(6) de las unidades de glucosa de la celulosa se oxidan en grupos aldehído y/o carboxi y se reticulan con un metal, seleccionado de los metales de transición de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, cinc y aluminio.

Esto no excluye que el metal reticule también las funciones OH de la celulosa. Según la invención tampoco se descarta que aparte de los grupos C(6)-aldehído y/o carboxi se presenten otras funciones oxidadas en la celulosa.

Por celulosa se entiende aquí la porción fibrosa de cadena larga no soluble en NaOH al 10% (% en peso) (proporción R₁₀), que en la literatura más antigua se designa también como α -celulosa (para la determinación del valor R₁₀ véase proceso ASTM D1695, Annual Book of ASTM Standards, Section 15, Vol.

200
197

15.04, American Society for Testing Materials, Philadelphia 1983 y "Cellulose Chemistry and its Applications", editor T.P. Nevell y S.H. Zeronian, Ellis Harwood Pub., West Sussex, Inglaterra 1985, página 16 y siguientes).

Preferiblemente la proporción de celulosa (valor R_{10}) se sitúa en por lo menos el 50%, en especial en por lo menos 85%, referida al peso total de la sustancia fibrosa secada en horno (el dato "secado en horno" (otro, por su siglas en alemán)) se refiere a la determinación del contenido seco de muestras de ensayo de sustancia fibrosa/celulosa de acuerdo con DIN EN 20638). Se prefieren mucho los valores de por lo menos 90%, en especial por lo menos 95%.

En las células, particularmente de plantas lignificadas, la celulosa se encuentra en una proporción de hasta 50% de la masa, mientras que las hemicelulosas y la lignina conforman, de acuerdo con la especie, en proporciones de magnitud variable el restante 50% de la masa de la planta lignificada (véase Dietrich Fengel y Gerd Wegener, Chemistry, Wood, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter (1984)).

Las celulosas según la invención utilizables para oxidación/reticulación no están sometidas a limitaciones específicas respecto al grado de polimerización (DP) de las moléculas de glucosa en la celulosa, la capa de la pared celular vegetal, de la cual proviene la celulosa, del tipo de célula vegetal de la cual proviene la celulosa, etc., dándose en cada caso diferencias específicas de procedencia. Puesto que la estructura de la pared celular vegetal no es homogénea

201
198

y esta falta de homogeneidad presenta rasgos claros de una estratificación (textura), se pueden diferenciar claramente unas de otras capas individuales de la pared celular. Por lo demás, se puede distinguir respecto al tipo de célula vegetal. Así, en las sustancias fibrosas celulósicas aparte de traqueidas, o bien, traqueidas de fibra se encuentran también, entre otras, células vasculares o incluso fibras libriformes o igualmente células parenquimáticas. Respecto a la estratificación se dan notables diferencias en las diferentes células vegetales.

La celulosa en la sustancia fibrosa con contenido celulósico tiene preferiblemente un peso molecular numérico promedio de 3000 a 1 millón g/mol, especialmente 3000 a 10000 g/mol.

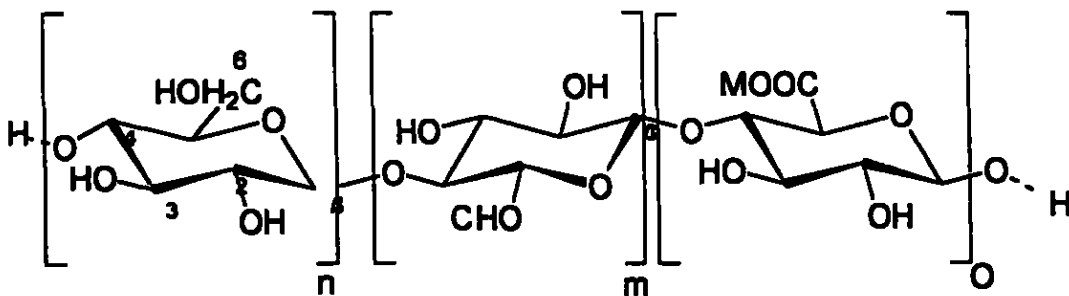
Una característica esencial de la invención es que la celulosa misma, y no las proporciones concomitantes de la sustancia fibrosa celulósica (por ejemplo, hemicelulosa en celulosa), presenta grupos aldehído y/o carboxílicos.

La sección transversal de las células vegetales, que conforman la sustancia fibrosa según la invención, y la relación de pared a lumen puede oscilar en límites amplios debido a la morfología de la planta. Esto se produce porque se puede diferenciar entre diferentes células dentro de una planta (véase Dietrich Fengel y Gerd Wegener; Wood, Walter de Gruyter (1984), página 12, Tabla 2-2). En las gimnospermas y la mayor parte de las angiospermas esto se produce por la formación de madera de primavera y madera de otoño, así como por la formación de madera de reacción. La formación de

202
199

•

en C(6) se puede describir mediante la siguiente fórmula:



estadísticamente sobre la cadena, M es hidrógeno o un catión

203
200

y n, m y o pueden ser 0 ó un entero ≥ 1 , con la condición que m y/o o no sean 0.

El contenido total de grupos aldehído y/o carboxílicos en C(6) es preferentemente mayor que 50, o bien, mayor que 100 $\mu\text{mol/g}$ de peso seco (otro, "secado en horno", por su siglas en alemán) de la sustancia fibrosa, en especial mayor que 150 $\mu\text{mol/g}$. Valores mayores que 200 $\mu\text{mol/g}$, especialmente mayores que 250 $\mu\text{mol/g}$, son aún más preferibles.

El contenido de grupos oxidados en la sustancia fibrosa según la invención se puede determinar analíticamente tal como se explica en los ejemplos.

El metal reticulado en la sustancia fibrosa según la invención se selecciona de metales de transición de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, cinc y aluminio. Preferiblemente es no tóxico y no colorante. Se prefiere el empleo de circonio, o bien, aluminio.

PAPEL/PAPEL TISÚ/NONWOVEN (TELA NO TEJIDA) SEGÚN LA INVENCION

El papel/nonwoven (tela no tejida) según la invención comprende la sustancia fibrosa reticulada según la invención. Además, en caso dado, se pueden mezclar otras fibras en cantidades de preferiblemente hasta 95% en peso, referidas al peso total (otro, "secado en horno", por su siglas en alemán) del papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida).

201

Aunque según la invención es posible lograr un aumento de la resistencia sin agente resistente en húmedo, en un caso particular puede ser razonable la adición de agentes resistentes en húmedo, con el fin de obtener un mejoramiento adicional de las propiedades de resistencia (contenido máximo preferido: 20% en peso, referido al peso total (otro, "secado en horno", por su siglas en alemán) del papel/papel tisú/nonwoven /tela no tejida). Ejemplos de agentes resistentes en húmedo apropiados son:

Celulosa carboximetilica, PAE (resina de poliamin-amido-epiclorhidrina), policacrilamida, resinas de urea-formaldehído y sus pre-polimerizados, resinas de melamin-formaldehído y sus pre-polimerizados, pero también resinas de fenol-formaldehído y sus pre-polimerizados.

El papel/nonwoven (tela no tejida) según la invención es preferiblemente un papel sanitario, especialmente un papel tisú. Preferiblemente tiene un peso por unidad de superficie de hasta 225 g/m². En un papel tisú (de una sola lámina) el peso por unidad de superficie se encuentra tradicionalmente en por lo menos 8 g/m², preferiblemente en 10 a 60 g/m², más preferiblemente en 13 a 40 g/m², en especial 15 a 30 g/m².

El término se "papel/nonwoven (tela no tejida)", o bien, "papel tisú" se emplea aquí para productos planos de una lámina, conformada como mínimo por una capa, con una proporción de preferiblemente por lo menos 10%, más preferiblemente de por lo menos 20%, más preferiblemente de por lo menos 30%, todavía más preferiblemente de por lo menos 50%, muy preferiblemente de por lo menos 70% de la sustancia

202-205

fibrosa según la invención, la cual según el proceso de fabricación puede presentar varias capas, preferiblemente 1 - 10 capas (el concepto "producto de papel/nonwoven (tela no tejida)" explicado en la siguiente sección se utiliza para productos (finales) planos, con una o varias láminas. Cada lámina consta por lo menos de una capa; cada capa puede ser diferente desde el punto de vista de su composición de material). El término "capas" se refiere a una modificación de las propiedades físicas y/o químicas en sentido vertical al plano de la capa, producida por ejemplo por la utilización de diferentes sustancias fibrosas por cada capa, como es posible por ejemplo mediante dosificación intencional de fibras en la alimentación de la pulpa a la máquina de papel. Normalmente las alimentaciones de pulpa a las máquinas de papel o de tisú cuentan con alimentaciones de pulpa de una, dos, o tres capas, de manera que es posible una estratificación muy intencional dentro de la lámina, lo cual tiene como resultado un mejoramiento de las propiedades mecánicas. Dentro de la capa y entre las capas las fibras se encuentran unidas entre sí por medio de puentes de hidrógeno y/o enlaces covalentes y otras fuerzas físicas y químicas concebibles de tal manera que ya no es posible una separación destructiva de las capas o sólo lo es con mucha dificultad. El concepto "lámina" describe de una parte el producto plano de sustancia fibrosa conformada por una o varias capas, tal como se obtiene normalmente en la máquina de papel, en particular en la máquina de papel tisú o, en el caso de la fabricación de nonwoven (tela no tejida), como banda cohesionada. Por lo general, en un producto plano de sustancia fibrosa conformada por una o varias láminas, éstas

últimas se hacen confluir luego del secado de la banda. El término "láminas" se emplea por lo tanto cuando es posible una separación fácil (por ejemplo, la mayoría de los pañuelos de bolsillo de varias láminas se pueden separar en las láminas individuales halándolas unas de otras).

El papel/nonwoven (tela no tejida) según la invención (en particular el papel tisú) exhibe los siguientes parámetros de resistencia, los cuales se refieren en cada caso a mediciones realizadas en una "lámina".

La longitud de rasgado en húmedo del papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida) según la invención, por las razones expuestas al principio, es menor que la longitud de rasgado en seco. Preferiblemente la longitud de rasgado en húmedo se encuentra en más de 90 m, más preferiblemente en más de 470 m, en especial más de 750 m. La longitud de rasgado en húmedo equivale (teóricamente) a la longitud de una banda húmeda de papel, a la cual ésta se rasgaría bajo la acción de su propio peso.

El papel según la invención tiene una resistencia a la tracción (fuerza de ruptura a lo ancho) en estado seco de preferiblemente más de 20 N/15 mm, más preferiblemente superior a 25 N/15 mm, muy preferiblemente 50 a 70 N/15 mm.

El papel según la invención tiene una resistencia a la tracción (fuerza de ruptura a lo ancho) en estado húmedo de preferiblemente más de 1,25 N/15 mm, más preferiblemente superior a 5 N/15 mm, muy preferiblemente 9 a 15 N/15 mm.

Los valores de la longitud de rasgado en húmedo y la resistencia a la tracción, en húmedo, en seco) se refieren a los procesos de medición indicados en los ejemplos.

Los valores obtenidos de resistencia a la tracción pueden variar, por ejemplo, en función del producto inicial seleccionado (celulosa), el peso por unidad de superficie del papel/papel tisú/ nonwoven (tela no tejida), de la clase y cantidad del agente oxidante y de la clase y cantidad del agente reticulador. No obstante, en todo caso la invención permite incrementar la resistencia relativa y absoluta en húmedo en comparación con una sustancia fibrosa celulósica no tratada, especialmente celulosa. La resistencia relativa en húmedo es el cociente entre la resistencia a la tracción en húmedo y la resistencia a la tracción en seco e indica en qué medida un papel/papel tisú o producto de papel/producto tisú conserva su resistencia luego de remojarlo con agua. La presente invención posibilita obtener papeles con resistencias relativas en húmedo de preferiblemente por lo menos 5%, en particular más del 12%. Valores superiores al 20%, o bien, superiores al 40% son aún más preferibles.

La capacidad de retención de agua (WRV) de la sustancia fibrosa ligno-celulósica empleada para la fabricación del papel, sin tratamiento mecánico previo (molido), es preferiblemente 50-250%, en particular 100-160%. La capacidad de retención de agua WRV (water retention value) se calculó como se indica en los ejemplos.

205 208

PRODUCTO DE PAPEL/PAPEL TISÚ/NONWOVEN (TELA NO TEJIDA) SEGÚN
LA INVENCION

El producto de papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida) según la invención consta de por lo menos una lámina del papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida) según la invención. Preferiblemente es un producto de papel sanitario, en especial un producto tisú.

Los productos tisú comprenden una o varias láminas, preferiblemente 1-10 láminas, más preferiblemente 2 a 6, en especial 2 a 4 láminas.

El producto tisú es preferiblemente

- un paño limpiador, por ejemplo un papel limpiador, un paño limpiador para los parabrisas, un paño limpiador para aplicaciones industriales, una toalla, o un paño limpiador para uso en el hogar, por ejemplo, papel de cocina;
- un producto sanitario, por ejemplo, papel de tocador (incluso humedecido);
- un pañuelo de papel (incluso humedecido)
- un paño limpiador para el hogar, por paños limpiadores para la cocina;

- una toalla;
- un pomito para uso en el rostro, por ejemplo una pomito para retirar el maquillaje (facial), o bien, un pomito cosmético;
- una servilleta;
- ropa de cama;
- una prenda de ropa, por ejemplo ropa desechable para personal hospitalario o de cocina.

Papeles de tocador, pañuelos de papel y pomitos cosméticos se pueden mejorar mediante tratamiento con una loción, por ejemplo mediante aplicación de lociones con agentes activos que aumenten la delicadeza y/o cuiden la piel u otros agentes activos cosméticos.

El producto de papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida) según la invención, en especial el producto tisú, puede presentarse en forma de pliego, como hoja individual o rollo, en caso dado dividido en hojas. Puede ser plisado o sin plisar, repujado o sin repujar, impreso o sin imprimir, perforado o sin perforar y/o someterse a un paso de procesado final (acabado), por ejemplo mediante aplicación de lociones.

Las propiedades mecánicas del producto de papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida) corresponden en productos de una lámina a los valores previamente indicados. Los valores de resistencia se elevan proporcionalmente con un número creciente de láminas.

El producto de papel/papel tisú/ nonwoven (tela no tejida) según la invención, con solamente una lámina, tiene preferiblemente los pesos por unidad de superficie ya indicados. En el caso de varias láminas el peso por unidad de superficie se incrementa proporcionalmente con el número de las mismas.

PROCESO PARA LA FABRICACIÓN DE LAS FIBRAS, DEL PAPEL/PAPEL TISÚ/ NONWOVEN (TELA NO TEJIDA) Y DEL PRODUCTO DE PAPEL/PAPEL TISÚ/ NONWOVEN (TELA NO TEJIDA)

La fabricación de la sustancia fibrosa según la invención y de los productos obtenibles de ella exige

(A) oxidar las funciones OH en el C(6) de la glucosa de la celulosa en la sustancia fibrosa celulósica en grupos aldehído y/o carboxi, y

(B) reticular la sustancia fibrosa oxidada con un agente reticulador de contenido metálico, seleccionado de metales de transición de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, cinc y aluminio.

La consistencia de las fibras empleadas para oxidación es normalmente 0,05 a 30%, en especial 0,05 a 5% expresada como peso seco de las fibras (otro, secado en horno) por peso del medio. El medio oxidante es preferiblemente acuoso; no obstante, son utilizables también otros medios oxidantes, por ejemplo, combinaciones de agua y un disolvente miscible en agua, por ejemplo alcohol, siempre y cuando el disolvente miscible en agua no sea atacado por el agente oxidante.

La cantidad de agente oxidante es preferiblemente 0,005 a 70% en peso, en especial 0,05-50% en peso, más preferiblemente 0,05-30% en peso, en especial 0,05-15% en peso, referido al peso seco (otro, secado en horno) de la sustancia fibrosa.

La oxidación se lleva a cabo según el agente oxidante preferiblemente con una temperatura de 1° C a 120° C, en especial 1° C a 50° C. El tiempo de reacción es preferiblemente 5 minutos a 15 horas, en especial 30 minutos a 7 horas.

Preferiblemente se selecciona una combinación de condiciones de reacción (concentración, pH, temperatura, duración de la reacción, etc.) que no implique la destrucción de la estructura fibriforme. Ejemplos particulares para la combinación de tales condiciones se explican a continuación en los correspondientes agentes oxidantes.

La oxidación del material inicial se puede realizar con todo medio oxidante que oxide las funciones OH en el C(6) de la unidad glucosa de la celulosa (en lo sucesivo, para mayor

claridad, sólo se hablará de "C(6)") en aldehídos y/o grupos carboxílicos. Agentes oxidantes adecuados son por ejemplo ozono, peryodato, tetróxido de di-nitrógeno (N_2O_4), dimetilsulfóxido/anhidrido de ácido acético, oxígeno gaseoso, hipoclorito, hipobromito, ácido crómico y cromatos, ácido hipoclorítico, ácido hipobromico, ácido hipoyódico, perácidos, peróxidos (por ejemplo, peróxido de hidrógeno), persulfatos, perboratos, perfosfatos, peryodatos, compuestos metálicos oxidantes, compuestos nitroxil, en especial los llamados sistemas oxidantes (TEMPO) y combinaciones apropiadas de éstos, prefiriéndose los sistemas oxidantes libres de halógeno. También se adaptan por lo tanto agentes oxidantes que típicamente se emplean para blanqueo o deslignificación de la celulosa, siempre y cuando éstos produzcan también una oxidación en C(6). Sorprendentemente pudo determinarse por ejemplo que mediante el blanqueo con agentes de blanqueo oxidantes, como por ejemplo ácido peracético, y con la introducción asociada a él de grupos $COOH$, o bien CHO y posterior reticulación con un metal, se puede lograr un aumento significativo de la resistencia en seco y en húmedo. El empleo de una sustancia fibrosa con contenido de lignocelulosa y/o celulosa así tratada se presta especialmente para la fabricación de un producto plano de sustancia fibrosa con propiedades de resistencia en húmedo, puesto que no hay necesidad de emplear aditivos extra para incrementar la resistencia en húmedo, no excluyendo sin embargo que, por ejemplo, se agregue PAE (poliamin-amido-epiclorhidrina), CMC o poliacrilamidas. También pastas químicas de madera con una alta proporción de lignina como sustancia concomitante, que se trataron con ácido peracético,

210 213

exhiben un número suficientemente alto de grupos oxidantes, para ser puestos en reacción con el 'crosslinker' (agente de enlazamiento cruzado) metálico.

En la oxidación con tetróxido de di-nitrógeno se forma como producto principal celulosa C₆-carboxil-funcionalizada y como subproducto C(2,3)-dialdehído, C(2,3)-dicarboxilo y grupos C(2,3)-dicetona, no excluyéndose otras formas de oxidación.

El tetróxido de di-nitrógeno tiene la capacidad no sólo de reaccionar con los grupos hidrinitroxil que se encuentran en la superficie de la fibra de pasta y/o en especial la fibra de celulosa, sino que penetra también en el interior de la estructura de la fibra, sin destruir la estructura fibriforme.

Sin embargo se prefiere una oxidación en la superficie de la fibra, lo cual puede lograrse reduciendo el lumen de las fibras de celulosa por compresión antes y/o durante la oxidación.

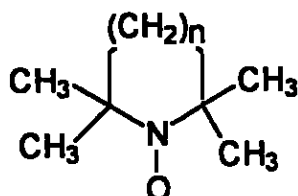
Hipoclorito de sodio como único agente oxidante, bajo condiciones levemente ácidas, tiene como resultado un bajo contenido carboxílico y, bajo condiciones alcalinas, contenidos carboxílicos más altos, tendiendo a amarillarse y a degradarse las oxixelulosas obtenidas bajo condiciones levemente ácidas.

Preferiblemente se emplea un compuesto nitroxil orgánico protegido estéricamente. Para la protección estérica del

grupo NO se presta uno, en especial dos grupos de bloqueo en la posición α al NO, por ejemplo, en caso dado, fenilo sustituido o sustituyentes alifáticos, que se encuentran unidos con el átomo de nitrógeno del NO mediante un átomo C cuaternario, por ejemplo tert-butilo. También pueden estar enlazados dos sustituyentes a una unidad alquileo interrumpida en caso dado por un heteroátomo (por ejemplo, O, N; (por conformación de un anillo alicíclico o heterocíclico).

Generalmente la oxidación con compuestos nitroxil, a través de la función aldehído, tiene como resultado una función carboxi, pudiéndose controlar la reacción mediante la selección del sistema oxidante y de las condiciones de oxidación en tal forma que sea posible el aislamiento de la fase aldehído. Con una duración de reacción en aumento, la mayoría de las veces se incrementa la proporción de grupos carboxi.

Sistemas oxidantes preferidos se pueden representar mediante la siguiente Fórmula I



(I)

en donde n es = 0 ó 1 y donde los grupos metileno del anillo pueden llevar un o varios sustituyentes seleccionados entre alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi, amino, amido, (por ejemplo, acetamido-, 2-bromacetamido- y 2-yodacetamido-), oxo, ciano, hidroxilo, carboxilo, fosfonooxi, maleimido, isotiocianato, alquiloxi, fluorofosfiniloxi (en especial etoxifluorofosfiniloxi), benzoiloxi sustituido o no sustituido, por ejemplo 4-nitrobenzoiloxi. Cuando $n = 1$ (es decir, el anillo representa una piperidina), estos grupos sustituyen preferiblemente la posición 4 de la piperidina. La unidad di-tert-alquilnitroxilo puede también estar presente como parte de una estructura polimérica, como $\{(\text{CH}_3)_2\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}-\text{NO}-\}_m$. Bajo estos sustituyentes se prefieren hidroxilo, amino y amido por la estabilidad del compuesto nitroxilo bajo condiciones ácidas.

Un ejemplo para $n = 0$ es PROXYL (2,2,5,5-tetrametilpirrolidín-n-óxido).

Bajo los compuestos de la Fórmula I se prefiere el caso $n = 1$. Esto tiene como resultado que en caso dado los compuestos TEMPO sustituidos (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidín-N-óxido), pueden oxidar selectivamente el grupo hidroxilo primario en el C(6) de la unidad de glucosa de la celulosa en grupos aldehído y/o carboxílicos.

El compuesto nitroxilo puede emplearse estequiométricamente o en combinación con un agente de oxidación primaria, que está en capacidad de llevar al compuesto nitroxilo luego de su uso

(reducción) nuevamente al estado oxidado (un resumen de las condiciones apropiadas de reacción y los compuestos se encuentra en A.E.J. De Nooy, Synthesis 1996, 1153-1174). El rango pH de la reacción se mueve en general entre 1 y 14, preferiblemente 2 y 7, en especial 3 y 6. La temperatura de reacción se sitúa preferiblemente entre 5° C y 80° C. El compuesto nitroxí se puede agregar como sólido (también como masa pastosa) o como solución (normalmente como solución acuosa) a una suspensión de la sustancia fibrosa.

En el segundo caso (compuesto nitroxí + agente de oxidación primaria) se agrega preferiblemente primero el compuesto nitroxí y luego el agente de oxidación primaria. Se puede añadir de una vez el agente oxidante, o distribuido durante el tiempo de reacción (por ejemplo, mediante goteo uniforme). El agente de oxidación primaria (por ejemplo, peróxido, ozono, hipohalita, compuestos metálicos con contenido de oxígeno) se emplea preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 20% en peso, en especial 0,5 a 7,5% en peso, con respecto al peso seco (otro, secado en horno) de la sustancia fibrosa. La cantidad catalítica del compuesto nitroxí es preferiblemente 0,05 a 15% en peso, referida al peso seco (otro, secado en horno) de la sustancia fibrosa.

En la conversión estequiométrica con el compuesto nitroxí éste se emplea en una cantidad de 0,005 a 70% en peso, en especial 0,05-50% en peso, más preferiblemente 0,05-30% en peso, en especial 0,05-15% en peso, referida al peso seco (otro, secado en horno) de la sustancia fibrosa.

21477

Una variante, llevar a cabo la oxidación con el compuesto nitroxí de la Fórmula I, se describe en WO 95/07393, la cual enseña la oxidación con una cantidad catalítica del compuesto nitroxí y una hipohalogenita (por ejemplo, NaOCl) como agente de oxidación primaria en un medio acuoso de reacción con un pH entre 9 y 13. Bajo estas condiciones se oxida el grupo hidroxí primario de la celulosa sobre el grupo aldehído correspondiente en grupo carboxílico.

Una variante preferida consiste en la oxidación con un perácido, una fase previa o una sal del mismo, como agente de oxidación primaria en presencia de una cantidad catalítica del compuesto nitroxí (en especial TEMPO sustituido en caso dado) y una cantidad catalítica de un halogenuro (por ejemplo NaBr), preferiblemente en el rango pH de 2 a 11, en especial 2,5 a 3,5. El halogenuro se emplea preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 40, en especial 0,5-10% mol con respecto a los grupos hidroxí. Preferiblemente el compuesto nitroxí se emplea en una cantidad de 0,1 a 2,5% en peso, referida al peso seco (otro) de la sustancia fibrosa. El perácido es preferiblemente un ácido peralcano, en especial ácido peracético. Esta incorporación de la oxidación, dependiendo de la duración de reacción, tiene como resultado la formación de aldehídos y/o grupos carboxílicos en el C(6) de la unidad glucosa de la celulosa. Sin embargo, es también posible efectuar la oxidación únicamente con el compuesto nitroxí (en especial de la Fórmula (I)) como mediador y perácido como agente oxidante sin halogenuro, en especial bromuro.

215 218

Otra variante preferida consiste en la combinación de una cantidad catalítica del compuesto nitroxí (en especial TEMPO sustituido en caso dado) y un compuesto oxidico apropiado de un metal de los metales de transición de los periodos Va a VIIa en estado de oxidación de por lo menos +3, por ejemplo óxidos y iones con contenido de oxígeno del manganeso, cromo, hierro, níquel, rutenio y vanadio, por ejemplo pentóxido de vanadio, óxido de hierro, trióxido de cromo, sales de ácido crómico y, en especial, bióxido de manganeso y sales de ácido permangánico. La reacción se realiza preferiblemente con un pH entre 2 y 8. Preferiblemente se emplea el compuesto nitroxí en una cantidad de 0,1 a 2,5% en peso, referida al peso seco (otro) de la sustancia fibrosa. La temperatura de reacción es preferiblemente menor de 80° C, en especial 30 a 60° C. Esta incorporación de la oxidación, dependiendo de la duración de la reacción, tiene como resultado la formación de aldehídos y/o grupos carboxílicos en el C(6). En una variante preferida de esta incorporación se puede separar el paso de oxidación primaria, es decir la oxidación de la celulosa por el compuesto nitroxí, del paso de oxidación secundaria. Con ello se puede realizar la oxidación de la sustancia fibrosa con contenido de celulosa (por ejemplo, celulosa) en un primer reactor, separar la descarga del primer reactor de las fibras oxidadas e introducirlo en un segundo reactor, donde se trata con el compuesto metálico insoluble o inmovilizado (por ejemplo, un lecho de bióxido de manganeso). Seguidamente se pueden filtrar los compuestos metálicos y llevar el filtrado en recirculación al primer reactor. Tales procesos se pueden llevar a cabo también en un modo semicontinuo o continuo.

Otra variante preferida consiste en la oxidación de la celulosa con una cantidad catalítica del compuesto nitroxi de la Fórmula I, que es hidroxí-, amino- o amidosustituido (por ejemplo, 4-hidroxí-TEMPO), con un pH entre 1 y 7, en especial 2 a 6. Como agente de oxidación primaria se presta en esta variante en especial una hipohalita (por ejemplo, NaOCl) u ozono. Preferiblemente se emplea aquí el compuesto nitroxi en una cantidad de 0,05 a 15% en peso y el agente de oxidación primaria en una cantidad de 0,1 a 20% en peso referida en cada caso al peso seco (otro) de la sustancia fibrosa. La temperatura de reacción es preferiblemente 5 a 50° C. Esta incorporación de la oxidación, dependiendo de la duración de la reacción, tiene como resultado la formación de aldehídos y/o grupos carboxílicos en el C(6) de la unidad de glucosa de la celulosa. Para ajustar el pH se presta en especial un ácido libre de halógeno, como ácido sulfúrico o ácido toluolsulfónico.

Finalmente, el compuesto nitroxi se puede emplear también con oxidorreductasas (por ejemplo, peroxidasa, por ejemplo peroxidasa de rábano (HRPO, horseradish peroxidase) u otras enzimas con capacidad de oxidación como agentes de oxidación primaria con un pH apropiado para la enzima.

Por lo demás, se adaptan en especial compuestos nitroxi amido-sustituidos (por ejemplo, 4-acetamido-TEMPO) de la Fórmula I ya indicada para la oxidación estequiométrica con un pH entre 1 y 7, en especial 2 a 6, en particular 2 a 3. (Para ajustar el pH se presta en especial un ácido libre de

220
27

halógeno, como ácido sulfúrico o ácido toluolsulfónico. Bajo estas condiciones el compuesto nitroxí presente como radical se dismuta en un ión de oxamonio, que actúa como especie oxidante y una hidroxilamina. Luego de la reacción la forma usada (reducida) del compuesto nitroxí, preferiblemente en un paso de proceso separado, puede regenerarse con ozono o otro agente oxidante. Una ventaja importante de la variante de oxidación discutida aquí es la posibilidad, mediante la selección de una celulosa apropiada (TCF, véanse las siguientes secciones), de realizar todo el proceso para la fabricación del papel/nonwoven (tela tejida) sin químicos con contenido de cloro.

Luego del tratamiento con el agente/sistema oxidante, la sustancia fibrosa así tratada se puede emplear directamente o diluirse aún más (por ejemplo, diluido a las consistencias usuales de 0,1-1% en la alimentación de la pulpa en la fabricación de papel). No obstante, es ventajoso si el agente oxidante y, en caso dado, los coadyuvantes de oxidación (por ejemplo, catalizadores como el compuesto nitroxí) se lavan de las fibras en un paso del proceso separado. Esto puede realizarse con los lavadores usuales en la fabricación de celulosa en un lavado de remoción o dilución. Luego del lavado, las fibras pueden espesarse, o bien, densificarse a una consistencia más alta con los mecanismos usuales (por ejemplo, filtros, filtros de lavado, prensas de filtrado u otros equipos de desagüe). En caso dado puede ser útil, antes del lavado de las fibras, eliminar por la vía química el agente oxidante, o bien, los coadyuvantes de oxidación. Por ejemplo se puede eliminar el

21821

hipoclorito sobrante mediante reacción con peróxido de hidrógeno o bisulfito de sodio y de esta forma evitar que el hipoclorito pase a la fase de lavado.

La reticulación con un metal de las fibras oxidadas se realiza preferiblemente después de la oxidación, o bien, en caso dado luego del tratamiento químico y/o fase de lavado, con el fin de evitar que el agente oxidante oxide al agente reticulador metálico que se empleó. Aunque el tratamiento con el agente reticulador es posible durante, o poco después, de la fabricación de la sustancia fibrosa oxidada (por ejemplo, todavía en la fábrica de celulosa), se prefiere llevar a cabo la reticulación poco antes, o durante, o después de la fabricación del papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida) (por ejemplo, en la fábrica de papel tisú).

El metal del agente reticulador tiene como resultado una reticulación covalente de los grupos aldehído y/o carboxi, que aumenta la resistencia de un papel o nonwoven (tela no tejida) fabricado de la sustancia fibrosa. El metal también puede reaccionar con los grupos hidroxilo de la celulosa, así como con los grupos aldehído/carboxílicos contenidos en la sustancia fibrosa, que pueden estar contenidos debido al tratamiento previo de la sustancia fibrosa (por ejemplo, blanqueo, deslignificación). La formación de grupos carboxílicos puede ocurrir al blanquear sin cloro las celulosas, principalmente cuando se emplea ácido peracético u ozono como agente de blanqueo.

El agente reticulador empleado es preferiblemente un compuesto metálico soluble en agua, en especial una sal metálica soluble en agua, Para la reticulación con iones de circonio o aluminio se prestan especialmente el carbonato de aluminio circonio (AZC, por su siglas en alemán), el acetato de circonio o el $Al_2(SO_4)_3$. La adición de circonio a la sustancia fibrosa, oxidada según la invención, tiene un efecto positivo sobre la resistencia en seco de los (productos) papel/nonwoven (tela no tejida) obtenidos, lo cual se hace evidente por ejemplo en forma de una mayor longitud de rasgado. El aumento alcanzado de la resistencia en seco es más elevado que en el caso de la reticulación de fibras no oxidadas con circonio. Además, tanto el circonio como el aluminio tienen como resultado un fuerte aumento de la longitud de rasgado en (productos) papel/nonwoven (tela no tejida) húmedos y un incremento de la resistencia relativa en húmedo.

Con miras a una mezcla homogénea, el agente reticulador con contenido de metal se agrega preferiblemente en forma disuelta, en especial como solución acuosa. El agente reticulador se emplea preferiblemente en cantidades que, en una relación

metal (calculado como óxido de metal, por ejemplo ZrO_2 ó Al_2O_3) /

sustancia fibrosa (otro) reticulada con metal,

sea por lo menos 0,2% en peso, más preferiblemente mayor que 2% en peso, en especial mayor que 5% en peso. A veces no es razonable una proporción superior al 15% en peso, cuando ésta

no tiene como resultado ningún aumento adicional de la resistencia.

La reticulación se efectúa preferiblemente a temperaturas de 5 a 360° C, en especial 5-99° C. Por consideraciones prácticas se selecciona la temperatura ambiente o el nivel de temperatura que se presenta en el proceso de fabricación del (producto) papel/nonwoven (tela no tejida), sin que tenga que excluirse la ocurrencia de un sobrecalentamiento breve del producto de sustancia fibrosa plano, como es normalmente el caso en el tratamiento de la superficie del producto de sustancia fibrosa plano con una corriente de gases calientes de combustión.

Con el fin de hacer claridad sobre las materias primas empleadas y los momentos preferidos en el proceso de fabricación de las fibras, en los que se oxida, o bien, retícula, en la fabricación de papel/nonwoven (tela no tejida), se aborda por el momento con mayores detalles un proceso típico de fabricación para productos de papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida). En general, por ejemplo, para celulosas como material inicial éste se divide en diferentes pasos del proceso (lo mismo es válido para sustancias fibrosas):

1. La fabricación de la celulosa, modificada por oxidación, a partir de pastas químicas crudas de madera de las propiedades ajustadas a la fabricación de papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida), incluyendo

224
221
la preparación de la pulpa usual en el proceso de fabricación de papel.

2. La transformación (incluyendo la formación, es decir, la deposición de la hoja y el secado) de las celulosas modificadas en un papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida).

3. La transformación de este papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida) en un producto de papel/producto de papel tisú/producto nonwoven (tela no tejida).

Al ajustar las propiedades de las celulosas obtenidas de madera en el paso 1, por medio de procesos químicos usuales de desintegración (por ejemplo, procesos al sulfato (kraft); procesos al sulfito), se aplican a menudo uno o varios de los siguientes pasos:

(1a) un paso de separación, bajo fraccionamiento, clasificación, lavado, flotación y/o limpieza (en un equipo de fraccionamiento, un equipo de clasificación, un equipo de lavado, una celda de flotación, o bien, un ciclón de agua u otro equipo de limpieza)

(1b) pasos de dispersión y densificación en un equipo de dispersión o, por ejemplo, en una prensa de tamizado o de tornillo

(1c) la disolución de las fibras (el llamado pulpeo) por despuntillado, por ejemplo, en un pulpeador, o bien, un despuntillador, un equipo de dispersión o un equipo de clasificación

(1d) la modificación de las fibras (activación superficial, plastificación, acortamiento) en un refinador u otro agregado de molido de índole similar o una bomba

(1e) pasos de almacenamiento, mezclado y dilución.

Por en contrario, si como materia prima para la fabricación del papel/nonwoven (tela no tejida) se emplean por ejemplo pelusas de algodón, o bien, algodón, generalmente no se necesitan otros pasos para la desintegración. Aquí la celulosa ya se encuentra abierta debido a la estructura morfológica.

En el caso de las pastas de madera iniciales empleadas para la oxidación, puede tratarse de sustancias fibrosas primarias (celulosas crudas), pero también de sustancias fibrosas secundarios, entendiendo por una sustancia fibrosa secundaria una materia prima fibrosa recuperada de un proceso de reciclado. En el caso de sustancias fibrosas primarias se puede tratar tanto de una celulosa desintegrada por medios químicos, como también de una pulpa desintegrada por medios mecánicos, como por ejemplo pulpa refinada térmicamente (TMP) o pulpa refinada por medios químico-térmicos (CTMP). Además, se pueden emplear también fibras sintéticas con contenido de

celulosa. No obstante se prefiere el empleo de celulosa de material vegetal, en especial de plantas leñosas. Por ejemplo, se pueden emplear fibras desintegradas de madera blanda (las cuales proceden normalmente de coníferas), madera dura (que proceden normalmente de frondosas) o de pelusas de algodón. Se pueden emplear igualmente como materias primas las fibras de pasto de esparto, bagazo (residuos de cereales, residuos de arroz, bambú, cáñamo), pelo corto y duro, lino y demás fuentes de fibra celulósica y con contenido de madera. La fuente de fibra correspondiente se selecciona en la forma técnica conocida en función de las propiedades que se buscan en el producto final. Por ejemplo, las fibras presentes en la madera blanda, más cortas en comparación con la madera dura, le proporcionan al producto final una estabilidad más alta debido a la mayor relación diámetro/longitud. Si se desea promover la suavidad del producto, lo cual es importante por ejemplo para papeles tisú, la madera de eucalipto se presta de manera especial como fuente de fibra.

Con respecto a la suavidad de los productos se prefiere también emplear pastas químicas crudas, pudiéndose utilizar fibras completamente blanqueadas, parcialmente blanqueadas y sin blanquear. De las pastas químicas crudas apropiadas según la invención forman parte, entre otras, celulosas al sulfito, celulosas al sulfato (proceso al sulfato), celulosa de soda (desintegración con hidróxido de sodio), celulosas de la desintegración con disolventes orgánicos a alta presión (por ejemplo, Organosolv, Organocell, Acetosolv, Alcell) y celulosas de procesos modificados (por ejemplo, ASAM, proceso Stora o Sivola). Bajo las celulosas al sulfato se pueden

224

utilizar aquellas que se obtuvieron en sistemas de desintegración continuos (MCC (modified continuos cooking), EMCC (extended modified continuos cooking) e ITC (isothermal cooking)). También se prestan como producto inicial los productos de procesos al sulfato discontinuos (por ejemplo, RDH (rapid displacement heating), Superbatch y Enerbatch). De los procesos al sulfato apropiados forman parte los procesos ácidos sulfito/bisulfito, los procesos al sulfito, los procesos (NSSC) ("Neutral Sulfit Semichemical Pulping) y los procesos al sulfito alcalinos, como por ejemplo los procesos en los cuales aparte del álcali acuoso también se empleó sulfito y/o antraquinona en combinación con disolventes orgánicos como, por ejemplo, metanol para la desintegración, así por ejemplo el llamado proceso ASAM (álcali sulfito antraquinona metanol). La diferencia decisiva entre los procesos al sulfito ácidos y neutrales, o bien, alcalinos es el mayor grado de deslignificación en los procesos de desintegración ácidos (valores kappa más bajos). El proceso NSSC produce hemicelulosas que de manera ventajosa se desfibran en un desfibrador mecánico pos-conectado, antes de emplearlas para la oxidación según la invención. Las celulosas al sulfito y al sulfato se diferencian considerablemente con respecto a las propiedades de la sustancia fibrosa. Por lo general las resistencias de la fibra individual de celulosas al sulfito son claramente menores que en el caso de celulosas al sulfato. Además, el ancho medio de los poros de las fibras hinchadas en celulosas al sulfito es mayor y menor el espesor de la pared celular, comparada con las celulosas al sulfato, lo que simultáneamente significa que el volumen de la pared celular

es mayor en el caso de células al sulfito. Por esa razón existen también diferencias evidentes con respecto a la absorción de agua, o bien, el comportamiento de hinchamiento de las sustancias fibrosas celulósicas, lo cual hay que tener en cuenta, de ser el caso, en la selección de la materia prima para la oxidación.

Antes de oxidar una celulosa cruda en el proceso según la invención, puede ser asimismo útil dejar que se produzca una deslignificación extra en un paso separado de proceso.

Así, por ejemplo, pastas químicas de madera que

- se desintegraron en procesos alcalinos de fabricación de celulosa, por ejemplo el proceso al sulfato o en el proceso ASAM,
- se desintegraron en procesos ácidos de producción de celulosa, por ejemplo el proceso ácido al bisulfito de magnesio, y/o
- proceden de procesos en los cuales se emplearon disolventes orgánicos como por ejemplo metanol (por ejemplo, Organosolv, Organocell, Acetosolv, Alcell)

se sometieron a un proceso de blanqueo, con el fin de lograr una remoción amplia de la lignina luego del proceso de cocimiento y con el objeto de obtener una de madera totalmente desintegrada. En este proceso de blanqueo se puede emplear cloro elemental o productos químicos de blanqueo como dióxido de cloro (ClO_2) o hipoclorito (OCl^-), si bien esto no es preferible por motivos ecológicos y de

estrategia de mercado. Por lo tanto, se presta en especial el blanqueo con oxígeno, peróxido de hidrógeno o el empleo conjunto de oxígeno y peróxido de hidrógeno, pero también ozono, o bien, una mezcla gaseosa oxígeno-ozono y/o aire-ozono. Igualmente apropiado es el blanqueo con ácido peracético como agente de blanqueo con contenido de oxígeno, careciendo de importancia si se trata en este caso de un ácido peracético de equilibrio o de ácido peracético destilado. Por lo demás se puede emplear también para el blanqueo el ácido de Caro como producto químico de peróxido bajo condiciones ácidas de pH. Evitando productos químicos de blanqueo con contenido de cloro se obtienen pastas químicas de madera ECF (elemental chlorine free) o TCF (total chlorine free), que se prefieren según la invención. Adicional al agente de blanqueo se pueden utilizar también para aclarado de la sustancia fibrosa agentes de blanqueo reductores, como por ejemplo ditionita ($S_2O_4^{2-}$) o ácido sulfúrico-foramidina (FAS, por sus siglas en alemán). En este punto permítase mencionar que el empleo de estos productos químicos de blanqueo, en especial en el caso del uso de ozono o de ozono-oxígeno, o mezcla de ozono-aire, puede tener también como resultado, a modo de reacción colateral, la formación de grupos carboxílicos y carbonílicos en la cadena de celulosa en pequeña escala. Sin embargo, esto sólo tiene como resultado un aumento reducido de las propiedades estáticas de resistencia; pero, por lo general, no se observa un mejoramiento significativo con respecto a la resistencia en húmedo.

230
227

Por lo demás se prefiere someter la pasta de madera antes de la oxidación a un tratamiento superficial inicial (molido), el cual tiene un efecto favorable sobre las propiedades de resistencia del papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida). Esto puede ocurrir preferiblemente dentro del sistema de preparación de la pulpa de una máquina de papel/papel tisú. En otra incorporación preferida dicho tratamiento superficial (molido) se realiza en el marco de la producción de pasta de madera, es decir, todavía en la fábrica de celulosa. Para esta función es especialmente apropiado un refinador. En el caso del tratamiento mecánico de la suspensión de pulpa-agua se presenta una desfibración de la superficie. Este tratamiento tiene efecto sobre las propiedades estáticas y dinámicas de resistencia. La capacidad de separación de la fibra depende decisivamente de la capacidad de hinchazón de la fibra. Así, se sabe que pastas de madera al sulfato, que se producen según este proceso, son menos susceptibles de molido debido a un bajo contenido de ácido poliurónico. Efectos del molido en función de, por ejemplo, carga en los cantos, del consumo total de energía, entre otros, se discuten detalladamente por los siguientes autores: Lothar Göttching, Tecnología de Pulpa - Tratamiento Mecánico de Fibras; Revista Semanal para la Fabricación de Papel 23/24, (1998), 1194; M. L. Wild, Desarrollo de la Resistencia de Pulpa y Pulpa Reciclada de Papel Periódico con Baja Carga Específica en los Cantos; Revista Semanal para la Fabricación de Papel 23/24 (1998), 1218). Además, el blanqueo de sustancias fibrosas con contenidos de lignocelulosa afecta en gran medida su posibilidad de molido y el resultado del mismo.

231
228 + 231

(Jorma Lumiainen, Molido con Refinador de Pastas de Madera ECF, TCF y Blanqueadas con Cloro bajo Condiciones Equivalentes, APR (Allgemeine Papier Rundschau) (Revista General del Papel), 33 (1998), 768).

La separación de las fibras durante el molido se lleva a cabo por las fibras mismas o mediante la cuchilla del refinador. En el molido las fibras se exponen a un gran número de esfuerzos físicos. Para la transformación de la fibra juegan en este caso un papel especial fuerzas de empuje y presión axiales y tangenciales que actúan sobre ellas. Esto tiene como resultado una modificación de la morfología de la fibra. Así, ante todo, se rompe la pared primaria externa. La modificación de la morfología de fibra, asociada a este proceso, se puede describir en la siguiente forma:

- a) el rompimiento y remoción de la capa externa de la pared de la fibra, denominada pared primaria.
- b) liberación de las fibrillas y desfibrado de las capas de la pared designadas como S1 y S2.
- c) recortado parcial de todo el manojo de fibras o producción de pulpa fina mediante corte de las fibrillas.

El efecto de molido se determina todavía más gracias a las hemicelulosas, que inciden en el molido debido a su estructura amorfa y su fácil capacidad de hinchamiento. Un fenómeno conocido en la formación del aglomerado filamentoso es el llamado efecto Campbell. Éste describe la aproximación de las fibras en la formación del aglomerado filamentoso.

232
209
X2

Una vez se retira del aglomerado filamentosos tanta cantidad de agua que las fibrillas se aproximan y se presenta capilaridad, éstas se presionan unas contra otras y forman en el transcurso del secado puentes de hidrógeno (fuerzas de valencia secundaria). Adicionalmente, las hemicelulosas con el líquido polar agua pueden tener como resultado la formación de un gel, que ocasiona un pegado de las fibras.

Los efectos con respecto a la acción del ángulo de corte de las barras y ranuras, practicadas en la guarnición de molido, en relación con la característica de la sustancia fibrosa se describen en el Informe de Investigación PTS: G. Bär, Optimización de Sustancia Fibrosa mediante Proceso Modificado de Molido PTS-FB 19/98, 1ª edición, (1998).

Dependiendo de la operación del refinador se obtiene un acortamiento (corte) de las fibras o fibrilación de las fibras, que comprende el rompimiento de las capas externas de la pared fibrosa, proceso éste último que aumenta en gran medida la superficie y la capacidad de enlace de las fibras. Por consiguiente, se prefiere la operación conjunta del refinador con una fibrilación (para mayor claridad en las siguientes secciones este paso del proceso se designa también como molido). El molido se emplea especialmente con pastas químicas de madera.

Se prefiere no someter a secado la pasta cruda de madera, tal como se obtiene por ejemplo de cualquier proceso de desintegración de índole similar, ni una sustancia fibrosa celulósica completamente libre de madera, antes de que éste

237
230
130

se lleve a la formación del papel/papel tisú/aglomerado filamentoso. Esto posibilita llevar a cabo la oxidación de las fibras en estado totalmente hinchado. En la medida en que la reacción de oxidación no se haya realizado ya en cantidad suficiente durante el blanqueo, o bien, sea deseable la introducción de otros grupos, se puede oxidar todavía más en estado hinchado. Usualmente, según el estado de la técnica, la pasta cruda de madera, o bien, la celulosa final se lleva primero a estado de secado con aire e inmediatamente antes de la transformación en un producto de papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida) a un estado saturado con agua. De ese modo se obtienen celulosas susceptibles de almacenamiento, que no tienen que procesarse inmediatamente después del proceso de fabricación. No obstante, debido al efecto conocido como histéresis de secado, ya no se logra en el caso del remojado el estado de hinchamiento, que se puede conseguir antes del secado. Por ello se disminuye la accesibilidad de las fibras al agente oxidante. Si, por lo tanto, en la incorporación especial ya descrita de la invención, la celulosa no se seca, se aumenta la accesibilidad de las fibras al agente oxidante y puede lograrse un incremento adicional de la resistencia en húmedo.

Dependiendo de la clase de papel, la segunda sección del proceso (formación del papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida)) puede comprender los pasos típicos del proceso de formación de la hoja, prensado, secado, encolado (en la fabricación de papel) y el satinado.

231
234
X 31

Si se quiere producir papel tisú, entonces la fase 2 del proceso comprende básicamente

- 2a la formación, que incluye la alimentación de la pulpa y la fase de tamizado,
- 2b la fase de secado (pre-secado TAD ("through air drying") o el secado convencional en el cilindro Yankee), que comprende también por lo general el proceso de crespado esencial para los tisús,
- 2c el área de control y embobinado.

Una formación del papel se puede conseguir mediante deposición de las fibras, orientadas o en forma irregular, sobre una o entre dos mallas finas continuas en rotación de la máquina de papel, retirando simultáneamente la cantidad principal de agua de dilución hasta contenidos secos de usualmente entre 12 y 35%.

El secado de la banda de fibra primaria formada se realiza en uno o varios pasos por vía mecánica y térmica hasta un contenido seco final de usualmente alrededor de 93 a 97%. A ello se añade, en el caso de la producción de tisú, el proceso de crespado, que en procesos convencionales afecta decisivamente las propiedades del producto tisú terminado. En el proceso de crespado en seco empleado actualmente en forma preponderante, el crespado se efectúa en un cilindro de secado con un diámetro usualmente de 4,5 a 6 m, el llamado

cilindro Yankee, con ayuda de un rascador de crespado, con el contenido final seco ya mencionado del papel tisú crudo (puede emplearse un crespado en húmedo en el caso de un bajo requerimiento en la calidad del tisú). El papel tisú crudo (tisú crudo) con secado definitivo, crespado, se embobina entonces por lo general en el siguiente paso sobre un núcleo de soporte en un así llamado tambor o, se corta a lo largo, se embobina sobre canutos en rollos de inventario y, en esta forma se encuentra a disposición para procesamiento posterior en el producto de papel según la invención, o bien, producto de papel tisú.

En lugar del proceso convencional de fabricación de tisú antes descrito se prefiere, según la invención, emplear una técnica de procesos modificada, en la que mediante un tipo especial de secado dentro de la fase 2 del proceso se consigue un mejoramiento del volumen específico y, por esta vía, un mejoramiento de la suavidad de arrugado del papel tisú así fabricado. Este proceso existente en diferentes subtipos se denomina proceso TAD (through air drying) (secado con paso de aire). Su característica consiste en que la banda de fibra "primaria" (en forma de aglomerado filamentosos), que sale de la formación de la hoja antes del secado final por contacto en el cilindro Yankee, se seca previamente a un contenido seco de alrededor del 80%, soplando aire caliente a través del aglomerado filamentosos. El aglomerado filamentosos se apoya en este caso sobre una malla fina o cinta transportadora permeable al aire y se lleva, durante el transporte de ésta, a la superficie de un tambor cilíndrico en rotación, permeable al aire. Mediante

237
234
135

repujado de volumen y de estructura, encolado, plisado, estampado, perforado, aplicación de lociones, satinado, apilado, embobinado.

Para la producción de papeles tisú de varias capas, como por ejemplo, pañuelos, papel higiénico, toallas o paños para cocina, el paso intermedio se realiza preferiblemente con el denominado doblado, en el cual el tisú crudo se desenrolla en un número de tambores correspondientes al número de capas del producto terminado y se rebobina en un rollo común de inventario de varias capas. En esta sección de transformación se incluye un satinado o calandrado en alisadoras de dos o varios rodillos. El satinado (calandrado) se puede efectuar también en la máquina de tisú una vez realizados el secado y el crespado inmediatamente antes del embobinado.

El proceso de transformación de tisú crudo, si es el caso ya embobinado en varias capas, en producto tisú terminado se lleva a cabo en máquinas transformadoras especiales, construidas para tal fin, que incluyen procesos como satinado adicional del tisú, repujado de los bordes, parcialmente combinados con un encolado plano y/o puntual para generar una adhesión de las capas individuales (tisú crudo) que, unas con otras, van a formar un compuesto, así como corte a lo largo, plisado, corte al través, descarga y transporte conjunto de varios paños individuales y su embalaje, al igual que transporte en paquetes o atados de mayor tamaño. En lugar del repujado de los bordes la adhesión de las capas se puede lograr también mediante estriado, tal como se acostumbra, por

235 738
X 25

ejemplo, en los pomitos cosméticos. Además, se pueden repujar previamente las bandas individuales de láminas de papel y luego unir las en una abertura entre cilindros, de acuerdo con el método punto-a-punto (foot-to-foot) o el método "pico-a-valle" (nested).

Momento de la Oxidación: Con respecto al consumo de agentes oxidantes se prefiere llevar a cabo la oxidación en una sustancia fibrosa lo más pura posible (con un contenido de celulosa lo más alto posible). La oxidación de las fibras se realiza por lo tanto preferiblemente durante la fase 1 del proceso, en este caso con tendencia hacia el final de la fase 1 del proceso, por ejemplo, inmediatamente después de la deposición de la hoja.

Dentro de la producción de pasta en bruto, la oxidación de la sustancia fibrosa (el grupo primario hidroxilo del átomo C6 en los anillos de glucosa de las moléculas de cadena de la celulosa, preferiblemente la pared de la fibra, en especial, en aquellos de la pared exterior de la fibra de fácil acceso) puede integrarse en la producción de la pasta en bruto como paso autónomo del proceso en forma de, en caso dado, una etapa adicional de acabado.

El concepto producción de pasta en bruto comprende en este caso, en el sentido de la invención, todas las tecnologías y procesos con lo cuales pueden obtenerse sustancias fibrosas con contenido de celulosa a partir de materias primas vegetales, las que se prestan posteriormente como sustancia fibrosa cruda para la fabricación de materiales planos, en

236 239
~~236~~

caso dado materiales compuestos planos, como papel, en especial, papel tisú, cartón, cartulina, laminados de fibra, nonwovens (telas no tejida) y similares. En tal caso no importa si la descomposición del haz vegetal de fibras (haz de células, por ejemplo, la sustancia leñosa de maderas apropiadas para ello) en fibras útiles individuales mediante desintegración química que, dependiendo del grado de desintegración (rendimiento), tiene como resultado las celulosas y semicelulosas, o si la producción de pasta en bruto se realiza por vía mecánica mediante aplicación de energía mecánica y/o energía térmica, en caso dado bajo empleo adicional de productos químicos que favorecen el proceso de desintegración, por ejemplo, en picadoras de maderas apropiadas para ello, lo que resulta en el grupo de pulpas que comprende por ejemplo pasta mecánica de madera, TMP, CMP, CTMP, HTCTMP y otras pulpas. Lo importante es que las pastas de madera estén conformadas principalmente por celulosas y hemicelulosas con un contenido residual de lignina dependiente del proceso de desintegración, el grado de la misma y el blanqueo, siendo de importancia secundaria las demás sustancias concomitantes como cera y minerales. A las pulpas las caracteriza por el contrario su muy alto contenido de lignina, ya que, otra vez en función del proceso de desintegración, por ejemplo en el caso de pulpa mecánica de madera, MP o TMP, se conserva efectivamente el contenido inicial de lignina propio de la planta o, en el caso de un empleo adicional de energía térmica y/o química, sólo disminuye en poca cantidad.

237 240
13

Así, es posible proveer la modificación de la sustancia fibrosa mediante oxidación, integrándola como elemento de la fabricación de pasta en bruto. Desde el punto de vista de los equipos, esta fase de oxidación viene provista con todos los mecanismos necesarios para llevar a cabo la modificación de la sustancia fibrosa, tal como se comenta antes y más adelante en otra parte del texto descriptivo y, en caso de la producción de pasta de madera, se incorpora en la parte apropiada, por ejemplo en el proceso total de la producción de pasta en bruto, dentro del blanqueo en combinación con el lavado. Como resultado se obtiene una sustancia fibrosa modificada, o bien, una pasta de madera modificada que, tras reticulación con iones de metal, puede encontrar aplicación, por ejemplo, como producto básico para la producción de papel.

En una incorporación especialmente preferida de la invención se prevé integrar la oxidación para modificación de las sustancias fibrosas en la [sección de] preparación de la pulpa de una máquina de papel, en especial de una máquina de papel tisú, con el fin de disponer de sustancias fibrosas adecuadas para la fabricación de papel, en especial de papel tisú, mediante la modificación de sustancias fibrosas con contenido de celulosa, en particular de pastas de madera fibrosa, independientemente del proceso de desintegración, sea éste ácido o neutro o alcalino, de una fase o de varias fases, producidas con o sin blanqueo, cuyo empleo en la formación de la hoja resulta en papel o tisú crudo, que se caracteriza por mejores resistencias, en particular mejor resistencia en húmedo, por estabilidad de las dimensiones del

241
238
23

producto, por una alta capacidad de absorción de líquidos, por ejemplo, de agua con excelente flexibilidad textil de los productos finales fabricados a partir de él, en comparación con aquellos papeles o papeles de tisú crudos que se elaboran de sustancias fibrosas, comparables en otro modo, sin embargo no modificadas bajo condiciones equiparables de producción.

Dentro de la fase de oxidación, integrada a la preparación de pulpa de una máquina de papel, en particular de una máquina de tisú, en una incorporación de la invención puede modificarse toda la sustancia fibrosa que se alimenta a una máquina.

Sin embargo, en caso dado, según otra incorporación se puede modificar también sólo una cantidad parcial de la sustancia fibrosa necesaria por una máquina de papel o de una máquina de papel tisú, mediante oxidación del tipo según la invención y emplearse mezclado con sustancia fibrosa no modificada.

Otra posibilidad preferida de obtener un producto básico o intermedio oxidado, como por ejemplo, una banda continua de papel o de papel tisú, consiste en mantener separada dentro de la preparación de la pulpa la sustancia fibrosa, modificada por la oxidación según la invención o, en caso dado, las sustancias fibrosas modificadas como productos fibrosos crudos diferenciables en sus propiedades y transportar éstas en cada caso en un canal separado de una alimentación de varias capas y conducir las sustancias fibrosas no modificadas mediante canales paralelos adicionales para la formación de la hoja, existentes en caso

289 242
X30

dado, de la alimentación de pulpa de varias capas junto con las sustancias fibrosas modificadas en forma de un haz estratificado.

El momento de la adición del agente reticulador se rige por los procesos especiales de fabricación empleados para el papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida), o bien, para el producto de papel/papel tisú/ nonwoven (tela no tejida). Por lo general, se prefiere sin embargo agregar el agente reticulador durante o después de la conformación de las fibras (formación de la hoja). La adición se puede realizar mediante inmersión de la banda de papel/aglomerado filamentosos en una solución del agente reticulador, mediante recubrimiento de la banda de papel con una solución del agente reticulador o mediante rociado con una solución del agente reticulador. Para esta función se prestan los mecanismos usuales de esparcido y rociado.

Preferiblemente el papel/aglomerado filamentosos se seca antes de ponerlo en contacto con la solución del agente reticulador. No obstante, también es posible poner en contacto la hoja todavía húmeda o la banda de papel/aglomerado filamentosos con el agente reticulador.

En la fabricación de tisú la aplicación del agente reticulador con contenido metálico (por ejemplo, solución de circonio), se lleva cabo preferiblemente antes del (de los) cilindro(s) TAD, entre los cilindros TAD o después del (los) cilindro(s) TAD antes del cilindro Yankee. También es concebible aplicar el reticulante con contenido metálico

240 243
X

directamente al cilindro Yankee junto con el recubrimiento o tratar con el reticulante el producto de sustancia fibrosa plano después del crespado.

Otra incorporación preferida de la invención prevé la reticulación, en particular, de las sustancias fibrosas con contenido de celulosa, modificadas por oxidación del grupo hidroxilo del átomo C6 de las unidades de glucosa de la celulosa en grupos carbonílicos, dentro de la preparación de pulpa de una máquina de papel, en particular de una máquina de papel tisú, añadiendo metales apropiados para la reticulación, por ejemplo, circonio en el lugar indicado en la masa antes de la alimentación de la pulpa.

Otra incorporación especialmente preferida de la invención prevé la adición de un agente reticulador adecuado en el lugar indicado sobre la banda de papel todavía húmeda, en especial en la banda de tisú crudo aún húmeda, cuando estas sustancias fibrosas celulósicas, aptas para reticulación, por ejemplo sustancias fibrosas celulósicas modificadas mediante oxidación del grupo hidroxilo del átomo C6 de las unidades de glucosa de la celulosa en grupos carbonílicos, contienen celulosas modificadas, en particular cuando estas sustancias fibrosas celulósicas modificadas forman un componente de por lo menos uno de los lados exteriores, fácilmente accesibles, de la banda de papel todavía húmeda, en especial de la banda de tisú crudo aún húmeda.

Puntos apropiados para la adición del agente reticulador son por ejemplo, en el proceso de secamiento con paso de aire

(TAD) de la fabricación de tisú, la superficie fácilmente accesible de la banda de papel húmeda luego del denominado levantamiento (pickup), antes o después del llamado moldeo previo de la entrada al primer cilindro TAD o entre ambos cilindros TAD. En la producción convencional de tisú entrelazado con fieltro un punto apropiado para la adición del agente reticulador es la banda de tisú crudo húmeda adherida al fieltro antes del cilindro Yankee, es decir, todavía antes de la primera prensa (rodillo de succión-prensado).

Otro punto en consideración para la adición es el segmento del cilindro Yankee entre el primer y segundo rodillo de prensado, cuando la banda de tejido crudo, con un contenido todavía elevado de humedad residual, ya se ha transferido al cilindro Yankee y, debido a las fuerzas adhesivas propias del tisú o, en caso dado, generadas por la acción de adhesivos y/o agentes de liberación, se pega a la superficie del cilindro Yankee.

La aplicación del agente reticulador metálico, en caso dado, a la banda de papel húmeda se puede efectuar según otras incorporaciones, por ejemplo mediante aplicación de rociado con ayuda de una barra de rociado provista de toberas o mediante aplicación sobre el rodillo (por ejemplo un rodillo de huecograbado con cuchilla dosificadora o una unidad de impresión flexográfica), en caso dado, con el empleo de una presión de compresión preestablecida. La aplicación puede efectuarse en este caso en toda la superficie, parcialmente o distribuyéndolo en toda la superficie de acuerdo con un

242-142-245

patrón cualquiera a fijarse libremente de antemano, con el fin de obtener una resistencia óptima, en particular una resistencia en húmedo del tisú crudo y del producto final elaborado a partir de él.

De acuerdo con otras dos incorporaciones más, la aplicación del agente reticulador tiene lugar sobre la superficie del papel-tejido crudo ya seco, por ejemplo en la producción de tisú TAD, en la salida de la sección TAD previa al cilindro Yankee, o la aplicación se lleva a cabo en la fabricación de tisú TAD, así como en la producción convencional de tisú, sobre la banda de papel ya crespado después del cilindro Yankee.

Es condición en todos los casos la presencia del potencial necesario para una reticulación mediante la provisión de sustancias fibrosas celulósicas crudas, accesibles a la reticulación, en la (las) banda(s) húmeda(s) o seca(s) a tratarse, lo cual significa, que por ejemplo que la banda de tisú crudo a tratarse con el reticulante o el tisú crudo crespado contenga sustancias fibrosas crudas modificadas y reticulables.

Otras incorporaciones preferidas de la invención presentan la aplicación de un reticulante sobre la banda de papel seca, en particular la banda de tisú crudo, seca, crespada, en caso dado de varias láminas, dentro de la máquina dobladora, por ejemplo, antes de una unidad de alisado, o la aplicación sobre la banda de tisú crudo, en caso dado de varias láminas, dentro de una línea de transformación previa al empaque del

mismo, cuando se dan las condiciones de la existencia de sustancias fibrosas celulósicas modificadas, aptas para reticulación, en caso dado, modificadas por oxidación según la invención, y éstas son accesibles al reticulante.

La aplicación del reticulante puede realizarse en este caso según una de las maneras previamente descritas. En la aplicación del reticulante luego de la fabricación propiamente dicha del papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida), preferiblemente durante la transformación, dicha aplicación puede tener lugar en forma de patrones de libre determinación.

Si se quiere imprimirle a la sustancia fibrosa celulósica propiedades antibacterianas, éste se puede tratar en un momento adecuado con un agente antibacteriano, como se describe en la EP-A-905 289. Preferiblemente se utiliza un agente antibacteriano a base de plata, por ejemplo, zeolita-plata, fosfato de circonio-plata, fosfato de calcio-plata o vidrio soluble-plata. El fosfato de circonio de plata se puede emplear simultáneamente también con el reticulado de la sustancia fibrosa oxidada. La sustancia fibrosa tratada contiene el agente antimicrobiano preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 25% en peso, en especial 0,1 a 5,0% en peso, referido a la sustancia fibrosa tratada (otro). La sustancia fibrosa tratada se presta, por ejemplo, para la fabricación de productos médicos como vendas, gasas, prendas para fines quirúrgicos o ropa de cama para consumo en hospitales.

247
244
X

El empleo de la modificación según la invención mediante oxidación y reticulación es posible en numerosas variantes, de las cuales se exponen algunas a continuación en forma ejemplar, sin que de ello se pueda concluir que se aborda la totalidad [de tales variantes].

- Básicamente la modificación de fibras según la invención, en especial la modificación de la superficie exterior de las fibras, puede aplicarse a todas las sustancias fibrosas crudas con contenido de lignocelulosa, en particular a todas las sustancias fibrosas crudas vegetales de fuente natural. Esto es válido en la medida en que estas sustancias fibrosas crudas sean apropiadas como materia prima para la industria de estructuras fibrosas, por ejemplo para la fabricación de placas de fibra de espesor medio, como materia prima de la industria del papel para la fabricación de papel, cartón, cartulina de los pesos más diversos por unidad de superficie según los procesos de deposición en húmedo usuales para tal fin, principalmente para la fabricación de tisú crudo, o que pueden hallar aplicación para la fabricación de nonwovens (telas no tejida) según el proceso en húmedo o los diferentes procesos de deposición en seco o en la fabricación de productos de pelusa, por ejemplo en productos higiénicos.
- La invención se presta básicamente para empleo en las áreas más diversas de la producción industrial como, por ejemplo, para la producción de pasta en bruto, para la producción de papel, en especial para la de papel tisú,

245 248
1/15

para la transformación de papel, en particular la de tisú pero también para la fabricación de nonwovens (telas no tejidas), u otras áreas completamente distintas como la producción de placas fibrosas, en particular la fabricación de placas fibrosas de espesor medio, sin pretender restringirse a estos campos de aplicación.

- La invención, aparte de los productos básicos e intermedios, en particular los productos intermedios planos, cubre todos los productos terminados, en cuya fabricación encuentran aplicación en forma proporcional o solas las sustancias fibrosas con contenido de lignocelulosa, mencionadas anteriormente, modificadas por oxidación, en caso dado en combinación con aditivos y/o coadyuvantes. Entre los productos terminados para el consumo del consumidor final se cuentan especialmente todas las categorías de productos sanitarios, en particular todas las clases de los productos de tisú para el consumo higiénico en el llamado sector "consumidor", así como también el denominado consumo "institucional".
- En una incorporación especial de la invención, luego de la oxidación del grupo hidroxilo del átomo C6 de las unidades de glucosa de la celulosa en grupos carbonílicos y la reticulación con metal, se obtienen copos de fibras reticuladas entre sí (redes de fibras de resistencia más elevada, en particular Resistencia Inicial en Húmedo más alta), los cuales se prestan como materia prima para una transformación posterior en materiales planos, por ejemplo, para la fabricación de papel y cartón, en

248 249
7/11/10

especial para la fabricación de papel tisú y de los productos finales obtenidos a partir de él, en particular productos de tisú. Estos copos de fibras, con aspecto de reces minúsculas, pueden otorgarles a los productos una resistencia elevada, en especial una resistencia en húmedo elevada, y estabilidad de las dimensiones.

- En esta incorporación es de utilidad emplear medidas especiales en la formación de la hoja, para garantizar una distribución uniforme de los copos de fibra en el aglomerado filamentoso y asegurar así una formación uniforme. Medidas de este tipo son, por ejemplo, una dilución elevada en aproximadamente una a dos potencias de diez frente a la consistencia usual en la alimentación de pulpa en la fabricación de papel, tal como es el caso en los procesos de deposición en húmedo de la fabricación de nonwovens (telas no tejidas), con el fin de garantizar la movilidad necesaria para la distribución uniforme de los copos de fibra a lo ancho de la entrada de material (alimentación de pulpa) sobre la malla fina en rotación o las mallas finas en rotación durante el tiempo de la misma [distribución].

Otra posibilidad de garantizar la movilidad de los microcopos consiste por ejemplo, en la fabricación de papel, mediante la adición de coadyuvantes químicos a la masa, que impiden una macrofloculación incontrolada antes de la formación de la hoja, en caso dado en conexión con la producción de una turbulencia adecuada, sin destruir simultáneamente los microcopos, que incrementan la

280
244
143

resistencia, producidos antes en la fabricación de la pasta en bruto. Las posibilidades descritas de técnicas de procesos deben entenderse en forma ejemplar, sin querer limitar la aplicación de la invención en ninguna forma.

En estas incorporaciones de la invención se dan típicamente dos variantes

(A) sacar al mercado en forma de mercancía corriente, por ejemplo, secados en forma de hoja o en forma de balas, los (micro)copos de fibra como producto de una producción independiente de pasta en bruto, o

(B) en una incorporación preferida enviar los (micro)copos de fibra a la fabricación de papel o de tisú, en estado húmedo, en una llamada planta integrada, con consistencia apropiada, por ejemplo.

Una sustancia fibrosa similar según la invención (por ejemplo, celulosa) en la incorporación (A) puede presentarse seca, por ejemplo, en forma de hoja, apilada en balas o, secada al aire o en caso dado con secado instantáneo, prensada en balas, como tipo especial de una celulosa comercial. En la incorporación (B) la sustancia fibrosa modificada (por ejemplo, celulosa) no seca, ofrecida como celulosa líquida, con el fin mantenerla a disposición por ejemplo en una denominada fábrica integrada de celulosa y papel o fábrica de tisú, directamente como producto básico para la fabricación de papel, en especial para la de papel tisú, en caso dado

257
248
X

con transformación subsiguiente. La oferta como celulosa líquida es de especial utilidad, puesto que en esta oportunidad el mayor potencial de las propiedades, obtenido mediante la modificación, se hace efectivo sin pérdidas, en especial el potencial para mejoramiento de las propiedades físicas, por ejemplo, el de la Resistencia Inicial en Húmedo de un material plano producido a partir de esta sustancia fibrosa modificada, como por ejemplo la Resistencia Inicial en Húmedo de un papel fabricado de ella, en especial de un papel tisú, mientras que mediante un secado de la sustancia fibrosa, por ejemplo, como consecuencia de una oxidación posterior de los grupos carbonílicos en grupos carboxílicos, pueden presentarse pérdidas que impiden que se pueda utilizar completamente el potencial de propiedades.

- Otras variantes según la invención se llevan a cabo modificando distintas sustancias fibrosas crudas en fases separadas de acabado, que se integran paralelamente en una preparación del material o modificando una y la misma sustancia fibrosa cruda de diferente manera. Finalmente, según otra incorporación, sustancias fibrosas crudas modificadas de diferente manera tienen como resultado un producto según la invención, si estas distintas sustancias fibrosas crudas modificadas se emplean mezcladas, por ejemplo, si esta mezcla, gracias a su dosificación a un canal determinado de una alimentación de pulpa de varias capas durante la formación de la hoja, resulta en un producto intermedio estratificado o, en

252
269 X 69

caso dado, en un producto final estratificado luego de una transformación posterior.

La presente invención se explicará ahora con más detalles mediante ejemplos sin que se excluyan otras aplicaciones:

EJEMPLOS

Métodos de Ensayo

Para la evaluación de las sustancias fibrosas oxidadas según la invención en comparación con sustancias fibrosas correspondientes, no modificadas sin embargo mediante oxidación, se emplearon los siguientes métodos de ensayo.

1) Fabricación de las Hojas de Prueba

La formación de las hojas de prueba (con un peso por unidad de superficie de alrededor de 80 g/m^2) se realizó según el proceso Rapid-Köthen (DIN 54 381-1, febrero 1981; véase además ISO 5269-2: 1980). Antes de comprobar las propiedades físicas, por ejemplo mediante el ensayo de tracción, las hojas de prueba así obtenidas se climatizaron básicamente durante un lapso de por lo menos 12 horas en clima normalizado con una temperatura de $(23 \pm 1)^\circ \text{C}$ y una humedad relativa de $(50 \pm 2) \%$ según DIN EN 20187, Papel, Cartulina y Celulosa, Clima Normalizado para el Tratamiento Previo y Ensayo y Proceso para la Supervisión del Clima y Tratamiento Previo de Probetas, noviembre 1993 (véase ISO 187: 1990).

250 1530

2) Resistencia Inicial en Húmedo (Fuerza de Ruptura a lo Ancho; (en húmedo) y Longitud de Rasgado (en húmedo)

Como Resistencia Inicial en Húmedo de las redes de fibra según la invención, por ejemplo, papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida), se define con ella la resistencia en húmedo según DIN ISO 3781, Papel y Cartulina, Ensayo de Tracción, Determinación de la Fuerza de Ruptura a lo Ancho tras la Inmersión en Agua, octubre 1994 (idéntica a ISO 3781:1983).

El ensayo de tracción se llevó a cabo de la manera correspondiente en la comprobación experimental de la invención con la ayuda de un aparato de ensayo de tracción (modelo 1122, Instron Corp., Canton, Mass., USA) con velocidad constante de alargamiento de 10 mm/min empleando un dispositivo Finch. El ancho de la tira de prueba era de 15 mm. La longitud de la tira era de aproximadamente 180 mm. La longitud libre de sujeción con el empleo de la mordaza Finch era de alrededor de 80 mm. La tira de prueba se aseguró por ambos extremos en una mordaza del aparato de ensayo. El otro extremo así formado (lazo) se puso alrededor de un pasador y se trató con agua destilada a 20° C hasta su completa saturación. El tiempo de remojo de las probetas antes del ensayo se fijó en 30 segundos. En cada caso se midieron 6 tiras de prueba; el resultado se da como la media aritmética.

(254)
251

Para garantizar que la resistencia en húmedo de las probetas se desarrollara completamente, lo que es especialmente necesario en probetas en las cuales se emplearon agentes adicionales de resistencia en húmedo para incrementar ésta última, por ejemplo mediante su adición en la masa, las probetas a ensayar se envejecieron de manera artificial básicamente antes de la ejecución del ensayo de tracción. El envejecimiento se realizó mediante calentamiento de las probetas en el armario desecador con circulación de aire a $(125 \pm 1)^{\circ} \text{C}$ durante un lapso de 10 minutos.

Para productos de papel/papel tisú/nonwoven (tela no tejida) se aplica un procedimiento análogo modificado únicamente en que la tiras de ensayo a analizarse se extrajeron del mismo producto fabricado o del producto elaborado a partir de él y no provenían de una hoja de laboratorio.

Para papeles tisú y productos de tisú, en lugar de la DIN ISO 3781 se emplea la DIN EN 12625 - 5 Productos de Papel Tisú y Productos de Tisú - Parte 5: Determinación de la Fuerza de Ruptura a lo Ancho, enero 1999. El ancho de la tira es entonces de 50 mm, la longitud de sujeción libre se reduce a aproximadamente 50 mm, la profundidad de inmersión del lazo formado por la tira de ensayo es de por lo menos 20 mm. La duración de remojado (tiempo de inmersión) se redujo a 15 segundos, la velocidad de alargamiento se ajusta en forma constante a $(50 \pm 2) \text{ mm/min}$, la medición de la fuerza de ruptura se lleva a cabo en la probeta sumergida en agua destilada.

255
252

En cada caso se ensayaron 6 tiras; el resultado se da como media aritmética.

A partir de la fuerza de ruptura a lo ancho se calculó la longitud de rasgado (en húmedo) según la siguiente fórmula (véase TAPPI 494-96, Nota 9):

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

en donde T es la resistencia inicial en húmedo en kN/m y
R es el peso por unidad de superficie en g/m² (en clima normalizado)

3) Resistencia en seco (fuerza de ruptura a lo ancho (en seco)) y longitud de rasgado (en seco)

La resistencia en seco se determinó según DIN EN ISO 1924-2, Papel y Cartulina, Determinación de las Propiedades con Carga de Tracción; Parte 2: Proceso con Velocidad Constante de Alargamiento, abril 1995, (ISO 1924-2: 1994).

En el caso del papel tisú y productos de tisú se ensayó según DIN EN 12625-4 Papel Tisú y Productos de Tisú - Parte 4: Determinación de la Fuerza de Ruptura a lo Ancho, el Alargamiento de Ruptura y la Capacidad Útil de Absorción, enero 1999.

A partir de la fuerza de ruptura a lo ancho se calculó la longitud de rasgado (en seco) según la siguiente fórmula (véase TAPPI 494-96, Nota 9):

256
253

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

en donde T es la resistencia inicial en húmedo en kN/m y
R es el peso por unidad de superficie en g/m² (en
clima normalizado)

4) Resistencia Relativa en Húmedo

La humedad relativa (NF, por sus siglas en alemán) se calculó
en la siguiente forma:

$$\text{rel. NF} = BK_{\text{nass}}/BK_{\text{rocknen}}$$

en donde BK_{nass} es la fuerza de ruptura de la tira de ensayo
húmeda y BK_{rocknen} la fuerza de ruptura a lo ancho de la tira
de ensayo seca, y estos valores se obtuvieron tal como ya se
describió.

5) Determinación del Contenido Carboxilo y Aldehído

El contenido de grupos carboxilo de las fibras se puede
hallar mediante una titulación conductométrica y se calcula
mediante conversión (en µmol/g) del valor de carga así
obtenido.

El contenido de aldehído se obtiene

257
284 15*

- efectuando una primera titulación conductométrica con la celulosa oxidada, para determinar el contenido de grupos carboxilo,
- oxidando los grupos aldehído selectivamente en grupos carboxilo, tal como se describe a continuación,
- realizando una segunda titulación conductométrica, para hallar el contenido de los grupos carboxilo formados adicionalmente y
- restando entre sí los valores de carga obtenidos de la primera y segunda titulación conductométrica y convirtiéndolos en $\mu\text{mol/g}$.

Los datos en gramos se refieren a la sustancia fibrosa secada durante 6 horas a 105°C .

La titulación conductométrica se realizó mediante determinación de la concentración con hidróxido de sodio luego de la reducción del pH de la suspensión fibrosa (densidad del material $< 1\%$) con HCl (densidad del material $< 1\%$) a aproximadamente 3. Con un pH de 3 se da un intercambio de iones en las funciones carboxilato, de manera que se obtiene la forma H. Se utiliza una concentración NaCl óptima ($0,2 \times 10^{-3}\text{ M}$), para eliminar el equilibrio de Donan, es decir suprimir la diferencia de pH entre la fibra y el pH de la solución circundante. Durante la titulación se inyecta gas nitrógeno a través de la suspensión, con el fin de remover el O_2 y el CO_2 , que perturban la titulación. Durante

258
255
+5

la titulación se registran tanto las variaciones del pH como las de la conductividad. La longitud de la base de conductividad se toma como medida de la cantidad de ácidos débiles en la probeta y ésta se calcula del volumen de la solución empleada de hidróxido de sodio y su concentración. El proceso de medición se llevó a cabo con una temperatura de 20° C.

Un proceso adecuado para la realización de la titulación conductométrica y la determinación del contenido de COOH se describe también por S. Katz en "Svensk Papperstidning" 6/1984, página 48. S. Katz describe además la diferencia de grupos de ácido sulfónico y grupos COOH en celulosa al sulfito.

La oxidación de los grupos aldehído en grupos COOH se llevó a cabo en la siguiente forma. La celulosa (1-2 g) se suspendió en agua deionizada (100 ml) y el pH se ajustó a 5 con HCl/NaOH. Antes de la oxidación se añade aproximadamente una cantidad estequiométrica de H_2O_2 (con respecto a la cantidad estimada de funciones aldehído; véase más adelante), con el fin de suprimir una eventual formación de cloro durante la reacción. Un mol de grupos aldehído exige la adición de 1 mol de $NaClO_2$, de manera que en este momento se debería estimar el contenido de aldehído. No obstante, se puede supervisar el consumo de $NaClO_2$ y se emplea un excedente (alrededor del 10%). El $NaClO_2$ se agrega en pequeñas porciones agitando la suspensión, manteniendo el pH en 5 (temperatura 20-25° C). Luego de la adición del $NaClO_2$, se ajusta otra vez el pH, en caso dado con hidróxido de sodio, a

259
281/56

5 y se deja agitar la suspensión de un día para otro. Luego del desagüe se puede utilizar la celulosa, tal como ya se describió, para la medición conductométrica del contenido de COOH.

6) WRV (Capacidad de Retención de Agua)

El valor WRV se determina de la siguiente forma:

El principio de la determinación del valor WRV se basa en la centrifugación de probetas de celulosa hinchadas a temperatura ambiente en una cubeta de centrífuga a aceleración de gravedad de 3000 veces. El valor WRV en porcentaje (proporción de masa en porcentaje) indica la proporción de agua no susceptible de centrifugación en la probeta.

La ejecución se llevó a cabo con base en la hoja de instrucciones Zellcheming IV/33/57: publicada el 1° de enero de 1957):

- Se toma una sustancia fibrosa que se ha tratado con un exceso de agua como medio de hinchamiento.
- Los tubitos para las cargas de la centrífuga se llenaron a aproximadamente $\frac{2}{3}$ del volumen con la probeta húmeda de celulosa sin presionarla mucho.
- En cada caso se tiene que realizar una determinación triple.

250
259 

- Los tubitos se introducen en la cubeta de la centrífuga.
- Condiciones de centrifugación: 15 minutos a 4800 revoluciones.
- Luego de parar la centrífuga se sacan los tubitos y, con ayuda de unas pinzas, el material centrifugado se pasa lo más completo posible a los frascos de pesar, previamente secados a 103° C y una vez determinada la tara a temperatura ambiente, donde se pesan. (Retirar antes la bola de vidrio).
- Seguidamente se secan las probetas durante 6 horas como mínimo en el armario desecador con circulación de aire; al momento de la extracción cerrar inmediatamente y dejar enfriar en el desecador. Volver a pesar.

El cálculo se realiza de acuerdo con la siguiente ecuación:

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

en donde W representa el peso del material húmedo, D el peso seco del material y W - D es el peso del agua absorbida.

7) Otros Parámetros

Se realizaron otros procesos de ensayo según DIN o con base en dichas normas. En los casos en los cuales no se siguió el

261
288 758

proceso de ensayo normalizado, se incluyó la descripción correspondiente.

DIN EN 20638 Celulosa: Determinación del Contenido Seco (ISO 638: 1978); Versión Alemana EN 20638: 1993

DIN EN 25264-3 Celulosa- Molido en Laboratorio, Parte 3: proceso de Molino Jokro (ISO 5264-3: 1979); Versión Alemana EN 25264-3: 1993

DIN EN 25651 Papel, Cartulina y Celulosas; Unidades de Medición para Caracterización de Propiedades (ISO 5651: 1989); Versión Alemana EN 25651: 1993

DIN ISO 5267-1 Celulosa y Pasta de Madera; Análisis del Comportamiento de Desagüe; Proceso Schopper-Riegler; idéntico a ISO 5267-7: 1979

DIN 54357 Análisis de Celulosa, Determinación del índice Kappa

Ejemplo 1

Una celulosa blanqueada al sulfato (kraft) (BSWK; GRAPO Celeste, SCA, Östrand (SE), índice kappa 2,3; grado de blancura 89% ISO se trató a una temperatura de 20° C con una consistencia de aproximadamente 25% con 0,25% en peso de

262
289

ozono, referido a la sustancia fibrosa (otro). Seguidamente, tal como ya se describió, se formaron hojas de ensayo conforme a las normas. Luego del secado se rociaron uniformemente sobre las hojas de ensayo a temperatura ambiente (25° C) diferentes cantidades de una solución acuosa con 10% en peso de carbonato de amonio-circonio y las hojas se secaron de nuevo.

Las cantidades empleadas de solución de carbonato de amonio-circonio se presentan en la Tabla (como % en peso; referido al peso seco de la hoja).

Tabla 1:

No	O ₂	AZC	Flg ¹	Fuerza de Ruptura en Seco	Fuerza de Ruptura en Húmedo	Longitud de Rasgado en Seco	Fuerza de Ruptura en Húmedo	Resistencia Relativa en Húmedo
	[% Peso]	[% Peso]	[g/m ²]	[N/15 mm]	[N/15 mm]	[m]	[m]	[%]
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	160	7,1
No 8	0,25	0,96	81,2	27,5	1,7	2301	145	6,3

¹ Peso por Unidad de Superficie

De los valores listados en la Tabla puede apreciarse que ya con el empleo de una cantidad de tan sólo 1,38% de carbonato de amonio-circonio se logró una resistencia húmeda relativa

263
280 x 6.3

de 7,1%. Referida a la celulosa no tratada, la resistencia relativa en húmedo es de aproximadamente 9%.

Ejemplo 2

En este ejemplo de aplicación se molió una parte de una celulosa de pino al sulfito durante 5 minutos.

Probetas de la celulosa no molida, o bien, molida se trataron en suspensión acuosa con una consistencia de 1,5% con un pH 3,0 con hipoclorito de sodio en presencia de 4-OH-TEMPO (temperatura ambiente, tiempo de reacción: 3 horas). A continuación la celulosa así tratada se lavó.

A renglón seguido, tal como ya se describió, se formaron hojas de ensayo normalizadas en un formador de hoja. Sobre las hojas todavía húmedas se roció, antes del secado, una solución acuosa de carbonato de amonio-circonio al 2% (% en peso).

Las condiciones de la oxidación de la celulosa blanqueada de coníferas y las cantidades empleadas de la solución de carbonato de amonio-circonio se relacionan 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 sin moler	ACZ molido
		[%]	[g]	[%]	[ml]	[g]	[g]	[%]

264
261 161

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

Nota: Los datos porcentuales son % en peso, referido a la celulosa empleada (otro)

Seguidamente la hoja se secó y se determinaron las resistencias de tracción. Las propiedades de resistencia de las hojas de ensayo provenientes de las diferentes series de experimentos se relacionan en las Tablas 3 a 6. Los efectos del tratamiento con AZC (carbonato de amonio-circonio) se presentan en las Tablas 4 y 6. Los valores comparativos correspondientes, sin adición de AZC, se exponen en la Tablas 3 y 5.

Tabla 3:
Sustancia Fibrosa sin Adición de AZC

Serie de Ensayo No Molido	Fuerza de Ruptura en Seco [N/15 mm]	Longitud de Rasgado en Seco [m]	Fuerza de Ruptura en Húmedo [N/15 mm]	Longitud de Rasgado en Húmedo [m]	Resistencia Relativa en Húmedo [%]
---------------------------	-------------------------------------	---------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------

265
262-162

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:
Sustancia Fibrosa con Adición de AZC

Serie de Ensayo No Molido	Fuerza de Ruptura en Seco [N/15 mm]	Longitud de Rasgado en Seco [m]	Fuerza de Ruptura en Húmedo [N/15 mm]	Longitud de Rasgado en Húmedo [m]	Resistencia Relativa en Húmedo [%]
Referencia	20,25	1451,0	0,933	66,8	4,6
No. 9	29,40	2413,9	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	3054,5	8,272	739,1	24,2

Tabla 5:
Sustancia Fibrosa luego del Molido sin Adición de AZC

Serie de Ensayo No Molido	Fuerza de Ruptura en Seco [N/15 mm]	Longitud de Rasgado en Seco [m]	Fuerza de Ruptura en Húmedo [N/15 mm]	Longitud de Rasgado en Húmedo [m]	Resistencia Relativa en Húmedo [%]
---------------------------	-------------------------------------	---------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	------------------------------------

266
263 163

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	56,20	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

Tabla 6:

Sustancia Fibrosa luego del Molido con Adición de AZC

Serie de Ensayo No Molido	Fuerza de Ruptura en Seco [N/15 mm]	Longitud de Rasgado en Seco [m]	Fuerza de Ruptura en Húmedo [N/15 mm]	Longitud de Rasgado en Húmedo [m]	Resistencia Relativa en Húmedo [%]
Referencia	56,95	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	11,160	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

Sorprendentemente se evidencia con la adición de la solución AZC un aumento significativo tanto de las resistencias en seco como también de las resistencias en húmedo. Así, en estado húmedo se logra todavía un 24% de la longitud de rasgado, que se consigue en estado seco.

Los ejemplos muestran, en comparación con la referencia (celulosa no tratada) un incremento significativo de los valores de resistencia, tan pronto como se rocía el compuesto amonio-circonio.

267
264768

REIVINDICACIONES

1. Sustancia fibrosa con contenido de celulosa, reticulada, en el que los grupos hidroxilo en el C(6) de las unidades de celulosa se oxidan en grupos aldehído y/o carboxi, los cuales se reticulan con un agente reticulador con contenido metálico, seleccionado de los metales de transición de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, aluminio y cinc.
2. Sustancia fibrosa con contenido de celulosa según reivindicación 1, caracterizada por que el contenido total de grupos aldehído y/o carboxi es de por lo menos 50 $\mu\text{mol/g}$ de sustancia fibrosa (como contenido seco según DIN EN 20638).
3. Sustancia fibrosa con contenido de celulosa según reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que el metal es circonio o aluminio.
4. Sustancia fibrosa con contenido de celulosa según una o varias de las reivindicaciones 1 - 3, caracterizada por que se activan las superficies de la sustancia fibrosa utilizada para oxidación.
5. Papel o nonwoven (tela no tejida), que comprende la sustancia fibrosa con contenido de celulosa según una o varias de las reivindicaciones 1 - 4.
6. Papel o nonwoven (tela no tejida) según reivindicación 5, caracterizado por que es un papel tisú.

268
268 46

7. Papel o nonwoven (tela no tejida) según una o varias de las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado por que exhibe una longitud de rasgado en estado húmedo mayor que 400 m.

8. Papel o nonwoven (tela no tejida) según una o varias de las reivindicaciones 5 - 7, caracterizado por que presenta una resistencia relativa en húmedo de por lo menos 5%.

9. Producto de papel o nonwoven (tela no tejida), conformado por una lámina como mínimo del papel o no tejido según una o varias de las reivindicaciones 5 - 8.

10. Papel o nonwoven (tela no tejida) según reivindicación 9, caracterizado por que es un producto de tisú.

11. Producto de tisú según reivindicación 9 ó 10, en la forma de un paño limpiador, producto sanitario, pañuelo de papel, paño para el hogar, toalla, pomo para uso en el rostro, una servilleta, ropa de cama o de una prenda de vestir.

12. Proceso para la fabricación de la sustancia fibrosa con contenido de celulosa, reticulada, según reivindicación 1 - 4, que comprende los siguientes pasos:

(A) la oxidación de los grupos OH en el C(6) de las unidades de glucosa de la celulosa en la sustancia fibrosa con contenido de celulosa, con un agente oxidante, en grupos aldehído y/o carboxi; y

269
266 *He*

(B) la reticulación de las fibras oxidadas con un agente reticulador con contenido metálico, seleccionandose el metal de los metales de transición de los grupos IVa, Va, VIa, VIIa y VIIIa, cinc y aluminio

13. Proceso según reivindicación 12, caracterizado por que el agente oxidante es un compuesto nitroxil, en caso dado en combinación con un agente de oxidación primaria.

14 Proceso según reivindicación 13, caracterizado por que el agente de oxidación primaria se selecciona de ozono, hipoclorito, hipobromito, perácidos, compuestos metálicos oxidantes y oxidasas.

15 Proceso según reivindicación 13 ó 14, caracterizado por que el compuesto nitroxil es un compuesto nitroxil no conjugado, orgánico, protegido estéricamente

16. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 13 - 15, caracterizado por que el compuesto nitroxil es un 2,2,6,6-tetrametilpiperidín-1-oxil (TEMPO) sustituido en la posición 4.

17. Proceso según una o varias de las reivindicaciones 12 - 16, caracterizado por que el agente reticulador es una sal de circonio o una sal de aluminio.

18. Proceso según reivindicación 17, caracterizado por que la sal de circonio es carbonato de amonio-circonio (AZC).

270
2A 167

19. Proceso según una de las reivindicaciones 12 - 18, caracterizado por que la sustancia fibrosa con contenido de celulosa se pone en contacto con una solución del agente reticulador luego de la oxidación en estado seco o todavía húmedo.

20. Proceso según reivindicación 19, caracterizado por que la puesta en contacto se realiza mediante rociado con la solución del agente reticulador.

21. Proceso según una de las reivindicaciones 19 ó 20, caracterizado por que la sustancia fibrosa se forma en un papel o no tejido, antes de rociarlo con la solución del agente reticulador.

22. Proceso para la fabricación de un papel o no tejido según las reivindicaciones 5 - 8, que comprende los siguientes pasos:

la oxidación de los grupos OH en el C(6) de las unidades de glucosa de la celulosa en el material con contenido de celulosa con un agente oxidante en grupos aldehído y/o carboxi;

la deposición en húmedo de la sustancia fibrosa oxidada;

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

Bogotá, 27 de noviembre 2000.