

00 84457

SOLICITUD

TENT
VEN

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO

Edición : 00284457 00000000

Fecha (AMD): 2000-11-07 16:55:11

Tramite : 002 PATENTES D

Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

Folios: 72

1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC

DATOS DEL SOLICITANTE

(71) Nombres y Apellidos o Razón Social

SCA HYGIENE PRODUCTS GmbH

No. de Identificación

Representante Legal (Persona Jurídica)

País de Domicilio

ALEMANIA

Departamento o Estado

Dirección

Ciudad

MANNHEIM

Teléfono

(74) DATOS DEL APODERADO

Nombre

MARCELA CASTILLO TORRES

Dirección y Domicilio

Calle 93A No 14-17, Oficina 311

Ciudad

Bogotá D.C.

Teléfono 2 36 34 09/93

DATOS DEL INVENTOR

(72) Nombre del Inventor (es)

Thomas Jaschinski; Susanna Gunnars; Arie Cornelis Besemer;
Petter Bragd

Identificación

Dirección

Ciudad

Elfenstrasse 46, Mannheim, Alemania; Solgatan 74, Sundsra
Suecia; Burg. Jhr. H. van den Boschstraat 11, Amerongen,
Holanda; Majstangsgatan 28, Goteborg, Suecia.

DATOS DE LA PATENTE DE INVENCION

(54) Título de la Invención CARBOHIDRATOS POLIMERICOS OXIDADOS Y PRODUCTOS ELABORADOS A PARTIR DE
LOS MISMOS

PRIORIDAD REIVINDICADA

SI ☒ NO ☐

TIPO DE PRIORIDAD

ANDINA ☐

UNIONISTA ☐

(33) País

ALEMANIA

(32) Fecha

11-08-99

(31) No. Solicitud

199 53 589.2

Para Publicar a los

☐ 6 meses

☐ 12 meses

☒ 18 meses a partir de la fecha de la presente solicitud

(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL

C08B 31/18

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

El objetivo de la invención es mejorar la resistencia de las redes de carbohidrato.

Este Objetivo se soluciona mediante un carbohidrato polimérico con grupos funcionales, donde estos grupos se relacionan con grupos aldehído formados en las posiciones C2 y/o C3, así como en la posición C6 (correspondiente a la figura 1) de las unidades de anhidroglucosa de la cadena de polisacaridos, así como a través de los (productos de) papeles y materiales no tejidos obtenidos a partir de ellos como (productos) de tisú.

ANEXOS DE LA SOLICITUD

Certificado de Existencia y Representación Legal cuando el solicitante sea Persona Jurídica	☒
Los poderes debidamente otorgados, o mención de su protocolización ante la SIC	☒
Recibo de la tasa respectiva 69308	☒
Recibo de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación	☐
Si se reivindica prioridad Andina:	
Copia de la primera solicitud	☐
Traducción oficial	☐
Si se reivindica prioridad Unionista:	
Copia certificada primera solicitud:	☐
Nota: Debe presentarse dentro de los tres (3) meses, contados a partir de la fecha de radicación de la solicitud posterior	
Traducción simple	☐
Capítulo descriptivo	☒
Dibujos, planos necesarios	☐
Capítulo reivindicatorio	☒
Tarjeta archivo propietarios según formato	☐
Tarjeta archivo temático según formato	☐
Extracto para publicación según formato	☒
Arte final 12 x 12 cms y 6x6 cms	☐
Otros Documentos Sustitución	☒

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

FIRMA 
NOMBRE  cc.37784109 usapco T.P.No. 80.33142

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención trata de carbohidratos poliméricos oxidados y productos elaborados a partir de los mismos. En particular, la invención trata de materiales fibrosos celulósicos oxidados y polisacáridos como el almidón.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Normalmente, el material fibroso celulósico, habitualmente conocido como pulpa y que se puede usar como material de partida en conformidad con una modalidad de la invención, se usa para elaborar papel o productos no tejidos. Principalmente está compuesto de celulosa, la cual se obtiene de células vegetales y que más o menos contienen un cierto número de sustancias asociadas.

Por ejemplo, las sustancias asociadas pueden estar relacionadas con la lignina, la cual representa, además de la celulosa, uno de los componentes principales de las células vegetales lignificadas.

Sin embargo, en el caso de los procesos de obtención de pulpa químicos, la lignina puede disolverse de una forma que es aproximadamente cuantitativa, con lo cual se deja de lado la celulosa y, dependiendo del proceso de obtención de pulpa, también las hemicelulosas. Como producto industrial que se obtiene de partes de una planta lignificada mediante la obtención de

pulpa química, la celulosa recibe generalmente la denominación de pulpa. La celulosa también se obtiene en una forma más pura, esto es, en algodón o linteres. Habitualmente sólo la purificación o remoción de las grasas y ceras es necesaria para recuperar la celulosa, porque estas fibras vegetales casi no contienen lignina.

Un tipo de papel de material fibroso que contiene celulosa no tratada pierde habitualmente entre un 95 y un 97% de su resistencia en seco cuando se satura con agua, de manera que normalmente no puede ser usado en condición húmeda o humedecida. Esto se debe a que en cierta medida los productos de papel desarrollan una resistencia en seco como resultado de los enlaces de hidrógeno entre las fibras. Si el producto de papel es humedecido, el agua desintegra los enlaces de hidrógeno y, por lo tanto, reduce la resistencia del producto de papel.

Hay dos técnicas importantes para aumentar la resistencia húmeda de los productos de papel que han sido usados ya por algún tiempo. Una de dichas técnicas impide que el agua llegue y desintegre los enlaces de hidrógeno, al revestir el producto de papel con un material que repele el agua. El segundo método consiste en dotar al producto de papel de aditivos o reactivos que promueven la formación de enlaces entre las fibras.

Con el fin de aumentar la resistencia húmeda conforme a la primera técnica, se usan poli(etilen iminas), resinas de poliamida epiclorohidrina y urea o condensados de formaldehído

4

de melamina como agentes de resistencia húmeda. El uso de dichas resinas sintéticas da como resultado una resistencia húmeda permanente. Sin embargo, por otra parte, una mayor resistencia húmeda puede también alcanzarse agregando almidones solubles en agua o derivados del almidón. Este efecto, sin embargo, es sólo temporal y disminuye tan pronto como el derivado del almidón se disuelve. Aparte de los aditivos ya mencionados, como agentes de resistencia húmeda se usan también los derivados de celulosa solubles modificados. De esta forma, por ejemplo, resulta habitual la adición de celulosa de carboximetilo como aditivo además de las resinas de poliamida epiclorohidrina ya mencionadas.

Para unir fibras celulósicas de acuerdo a la segunda técnica, aumentando con ello la resistencia, la patente 5.873.979 de Estados Unidos divulga la reacción de las funciones hidroxil de la celulosa con un ácido dicarboxílico C₂-C₉.

En las solicitudes mencionadas a continuación, presentadas por The Procter & Gamble Company, se divulgan técnicas modificadas para aumentar la resistencia del papel en estado húmedo: WO 97/36051, WO 97/36053, WO 97/36037 y WO 97/36052.

La WO 97/36051 describe un papel que presenta una resistencia húmeda temporal y que se obtiene al enlazar un polímero polihidroxil (por ejemplo celulosa) con un ácido 1,2-disustituido alqueno carboxílico, con el corte oxidativo del enlace doble del ácido alqueno carboxílico en las funciones de aldehído y degra-

f

dando los grupos hidroxilo del polímero polihidroxilo con las funciones de aldehído.

La WO 97/36053 describe un producto de papel que presenta una resistencia húmeda temporal y comprende (a) fibras celulósicas y (b) un aglutinante que tiene (b-i) un polímero de polialdehído y (b-ii) un polisacárido soluble en agua con grupos cis-OH.

La WO 97/36037 describe las fibras celulósicas modificadas de aldehído en la que se basa el producto de papel conforme a la WO 97/36051.

La WO 97/36054 divulga un compuesto que confiere resistencia húmeda temporal a los productos de papel y que comprende el producto de oxidación de ozono (que contiene grupos aldehído) de un polisacárido donde los grupos OH en al menos una unidad recurrente del polisacárido son grupos OH en posición cis. Este documento describe también un producto de papel que comprende fibras celulósicas en combinación con el compuesto anterior y un método para producir los compuestos del producto de papel.

La WO 97/36052 describe un producto de papel que presenta una resistencia húmeda inicial y comprende

(a) fibras celulósicas que tienen grupos aldehídos libres que se originan de las fibras celulósicas que incluyen un polisacárido (de preferencia galactosa y/o mannososa) donde los grupos OH de al menos una parte de las unidades recurrentes son grupos OH en posición cis, en combinación con

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

Puesto que la celulosa presenta grupos OH en posición trans, con el polisacárido definido en la letra (a) anterior y la parte de hemicelulosa de las pulpas no se quiere decir que se deba oxidar una alta proporción de hemicelulosa y que el producto de oxidación sea usado como "aglutinante". Las hemicelulosas se derivan de (poli)sacáridos con grupos OH en posición cis (por ejemplo, galactosa, mannososa) que pueden ser rápidamente oxidados a grupos aldehído y que pueden entonces formar enlaces (hemi)acetales en conformidad con la divulgación de este documento, donde dichos enlaces mantienen unido el producto de papel.

Se conoce el almidón oxidado además de los productos de celulosa oxidados. Por ejemplo, la DE-A-197 46 805 divulga un almidón que se oxida en el átomo de carbono C6 de las unidades de glucosa y divulga su uso como súper-absorbente, como símiente y portador de fertilizante, como mejorador del suelo, como material en la farmacéutica o como adhesivo y aglutinante. De acuerdo a la patente de Estados Unidos 3.137.588, se puede obtener un almidón que contiene grupos COOH mediante la oxidación del hipoclorito. Después de reticular con un metal (Zr, Ti), esto produce un revestimiento insoluble en agua del tejido celulósico.

2

La DE-A-1.241.433 y DE-A-1.211.142 divulgan polisacáridos de dialdehído como el almidón dialdehído o la celulosa que contiene funciones de aldehído en C2 y C3.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

El objetivo de la invención es mejorar la resistencia de las redes de carbohidrato.

Este objetivo se soluciona mediante un carbohidrato polimérico con grupos funcionales, donde estos grupos se relacionan con grupos aldehído formados en las posiciones C2 y/o C3, así como en la posición C6 (correspondiente a la figura 1) de las unidades de anhidroglucosa de la cadena de polisacáridos, así como a través de los (productos de) papel y material no tejidos obtenidos a partir de ellos como los (productos) de tisú.

POLISACARIDO OXIDADO O MATERIAL EN BASE A POLISACARIDOS

El polisacárido oxidado o material en base a polisacáridos de la invención comprende grupos aldehídos formados en las posiciones C2 y/o C3, así como en la posición C6 de las unidades anhidroglucosa de la cadena de polisacáridos.

Con el término "polisacárido" se entiende un carbohidrato puro, como el almidón o la celulosa, mientras que con el término "material en base a polisacáridos" se entiende materiales que contienen un polisacárido como componente principal, como la pul-

pa, cuyo principal componente es la alfa-celulosa. En adelante, cuando se use el término "polisacárido" se darán a entender ambas alternativas, en tanto no se establezca otra cosa.

Además, con el término "polisacárido" se intenta diferenciar los carbohidratos reivindicados de los oligosacáridos que comúnmente se obtienen mediante la condensación de 2 a aproximadamente 7 unidades de monosacáridos.

Conforme a una de las modalidades preferidas, el polisacárido comprende grupos aldehído en las posiciones C2, C3 y C6 de al menos algunas unidades de anhidroglucosas de la cadena de polisacáridos.

Estos grupos aldehídos se obtienen a través de la oxidación completa o parcial de los grupos hidróxilos primarios y/o secundarios de las unidades de anhidroglucosas, de modo de producir un carbohidrato polimérico que pueda también exhibir unidades de anhidroglucosas de trialdehídos.

En una de las modalidades preferidas tiene lugar una oxidación parcial en lugar de la oxidación tanto del grupo OH secundario como el grupo OH primario de una unidad de anhidroglucosa de la cadena de carbohidratos que comprende una pluralidad de unidades de anhidro azúcar consecutivas en grupos aldehído.

En otra modalidad, las unidades de polisacáridos están parcialmente no oxidadas.

El contenido total de los grupos aldehído del polisacárido de la invención es de preferencia mayor a 50, de mayor

preferencia superior a 75, especialmente mayor a 100 mol de aldehídos/g, especialmente más de 150 mol de aldehído/g de peso seco del polisacárido (si no se establece otra cosa, el término "peso seco" significa el secado en horno a 105°C durante 6 horas hasta alcanzar un peso constante). Se le da aún mayor preferencia a valores superiores a 200 mol de aldehído/g, especialmente más de 250 mol de aldehído/g de peso seco.

Si el material a base de polisacárido tiene una estructura fibrosa, como en el caso de la pulpa, el contenido total de los aldehídos superficiales es de preferencia mayor a 10, 25, 50, 75, 100 y 125 mol de aldehído/g con la preferencia ascendente en el orden recién indicado.

De preferencia, el número total de grupos aldehído es mayor, especialmente más de 1,5 veces mayor al número total de grupo de aldehído.

El contenido de los grupos oxidados en el polisacárido conforme a la invención puede ser determinado de manera analítica tal como se explica en la sección "ejemplos".

Conforme a la invención es posible que se oxiden otras posiciones diferentes a la C2 y/o C3, así como la posición C6, de las unidades de anhidroglucosa, si bien en menor medida. De este modo, puede tener lugar una oxidación primaria de los grupos de alcohol y una oxidación glicólica (esto es, en C3 y C4). Se prefiere que el contenido de las demás funciones de aldehído (diferentes a las posiciones C2 y/o C3 así como C6) representen menos del 20%, de mayor preferencia menos del 10%,

especialmente menos del 5% del contenido de aldehído total medido.

Conforme a uno de los aspectos de la presente, la invención coloca a disposición un material fibroso celulósico como la pulpa, donde los grupos hidróxilos primario (C6) y secundario (C2 y/o C3) de la cadena celulósica son al menos parcialmente oxidados a grupos aldehídos, de preferencia mediante una oxidación TEMPO y una oxidación por periodato combinada. Un material fibroso celulósico oxidado de esa forma, como la pulpa oxidada, presenta una resistencia húmeda inicial mayor y, parcialmente, también una resistencia seca mayor (en este contexto el término "resistencia" significa la resistencia del papel o material no tejido formado a partir del material oxidado; para la medición de la resistencia en seco y húmeda, remítase a la sección "ejemplos").

Un material fibroso celulósico oxidado, como una de las modalidades preferidas de la invención, de preferencia presenta los siguientes parámetros de resistencia:

- Una longitud de rotura (seca) de al menos 1000 m, de mayor preferencia de al menos 1900 m, incluso de mayor preferencia de al menos 2400 m, aún de mayor preferencia de al menos 3000 m, en particular de al menos 4000 m; y/o

- Una longitud de rotura (húmeda) de al menos 700 m, de mayor

preferencia de al menos 900 m, incluso de mayor preferencia de al menos 1400 m, especialmente de al menos 1900 m; y/o

- Una resistencia húmeda relativa de al menos 10%, de mayor

11

preferencia de al menos 20%, incluso de mayor preferencia de al menos 30%, especialmente de al menos 40%.

Todos estos valores se refieren a los métodos de medición explicados en la sección "ejemplos".

i

Los materiales fibrosos celulósicos, como la pulpa, normalmente no presentan ninguna resistencia húmeda inicial. Esta propiedad se puede alcanzar mediante la oxidación selectiva del material fibroso celulósico debido a la introducción de grupos aldehído sin la rotura esencial de la cadena de carbohidratos. De este modo, las pulpas modificadas presentan una resistencia húmeda inicial.

La idoneidad particular para la oxidación la exhiben los polímeros que, como la celulosa, están compuestos de β -1-4 unidades de anhidroglucosa unidas de manera glicosídica o polímeros que están principalmente compuestos de α -1-4 unidades de anhidroglucosa unidas de manera glicosídica. Los β -1-4 poliglicósidos compuestos de unidades de anhidroglucosa habitualmente se denominan celulosa, mientras que los α -1-4 poliglicósidos compuestos de unidades de anhidroglucosa son conocidos como almidón. Estos difieren al menos en términos de las propiedades de disolución en soluciones acuosas. Mientras que la celulosa habitualmente no es soluble en agua, el almidón puede ser disuelto en soluciones acuosas, dependiendo del peso molecular.

Otro aspecto pone a disposición un polisacárido, en particular el almidón, cuyos grupos hidróxilos primarios (C6) y secundarios (C2 y/o C3) son oxidados en grupos aldehídos al me-

nos en parte. Dicha oxidación se puede lograr de maneras diferentes, especialmente por medio de la "oxidación TEMPO" en la posición C6 y la oxidación por periodato ("rotura por periodato") en C2/C3.

Especialmente durante la oxidación del almidón puede ser ventajoso oxidar sólo una parte específica de las unidades de anhidroglucosas tanto en los grupos alcohólicos primarios como secundarios.

Tal como se ilustra en la figura 2, la invención se puede relacionar con un trialdehído, pero la invención incluye también la oxidación del grupo hidroximetilo (C6 de la unidad de anhidroglucosa) a un grupo carboxilo, tal como se muestra en la figura 3. La invención comprende también la formación de un grupo carboxilo en el grupo alcohólico primario.

La formación de grupos carboxilos individuales en C2 o C3 puede ser ventajosa en el caso del almidón, ya que la llamada reacción de beta-eliminación que conduce a una rotura de la unidad de anhidroglucosa tiene lugar en un medio alcalino. Esto va acompañado por la disminución en el grado de polimerización y por una solubilidad más fácil en los solventes acuosos.

Figura 1

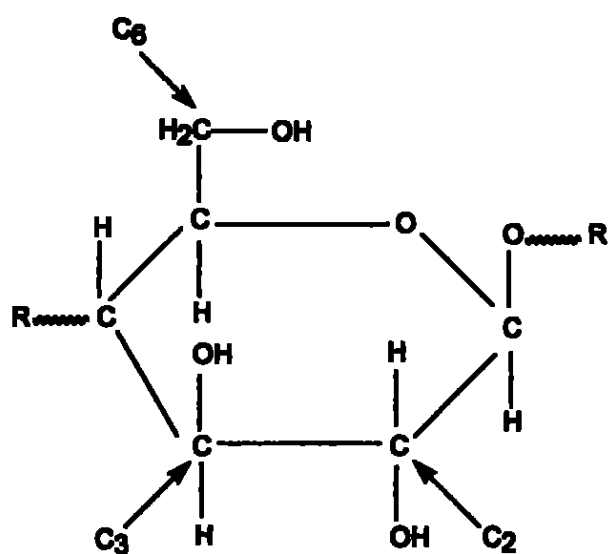


Figura 2

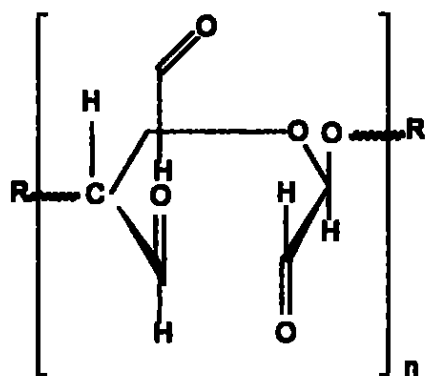
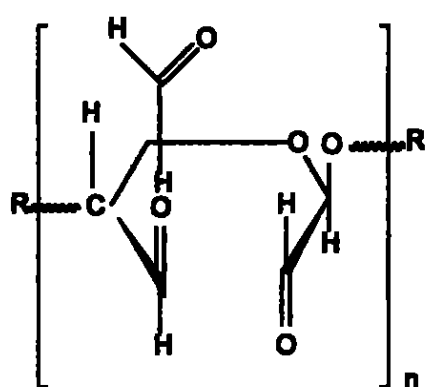


Figura 3



Las pulpas de partida que se pueden usar para la oxidación pueden estar relacionadas con materiales fibrosos primarios (pulpas en bruto) o con materiales fibrosos secundarios, con lo cual un material fibroso secundario se define como materia prima fibrosa recuperada a partir de un proceso de reciclaje. Los materiales fibrosos primarios pueden relacionarse tanto con una pulpa químicamente digerida como con una pulpa mecánica como la pulpa mecánica obtenida por termorefinador (TMP), la pulpa mecánica obtenida por quimotermorefinador (CTMP) o la pulpa quimotermomecánica de alta temperatura (HTCTMP). También se pueden usar fibras sintéticas que contengan celulosa. No obstante ello, se le dará preferencia al uso de pulpa de material vegetal, especialmente, plantas que forman madera. Para este ejemplo se pueden usar las fibras de madera blanda (que se originan habitualmente de coníferas), madera dura o de frondosa (que se originan habitualmente de árboles latifoliados) o de linteros de algodón. Como materia prima también se puede usar fibras de esparto (alfa), bagazo (paja de cereal, paja de arroz, bambú, cáñamo), fibras de pelo, lino y otras fuentes de fibras celulósicas y de madera. La fuente de fibra correspondiente se escoge en conformidad con las propiedades que se desean del producto final de una forma conocida en la técnica. Por ejemplo, las fibras presentes en la madera blanda, que son más cortas que las de la madera dura, tienden a obtener un producto final con mayor estabilidad a causa de la mayor proporción diámetro/longitud. Si se va a promover la suavidad del

producto, lo cual es importante por ejemplo para el papel tissue, la madera de eucalipto es especialmente adecuada como fuente de fibra.

Con respecto a la suavidad de los productos, también se prefiere el uso de pulpas crudas químicas, con lo cual es posible usar fibras completamente blanqueadas, parcialmente blanqueadas y no blanqueadas. Las pulpas crudas químicas adecuadas conforme a la invención incluyen entre otras, las pulpas de sulfito, pulpas kraft (proceso de sulfato), pulpas de soda (cocción con hidróxido de sodio), pulpas obtenidas de cocción a alta presión con solventes orgánicos (esto es, Organosolv, Organocell, Acetosolv, Alcell) y pulpas obtenidas de procesos modificados (por ejemplo proceso ASAM, Stora o Sivola). Entre las pulpas kraft es posible usar aquellas que se obtienen en sistemas de cocción continuos, como el MCC (cocción continua modificada), EMCC (cocción continua modificada ampliada) e ITC (cocción isotérmica). Los productos de procesos kraft discontinuos (por ejemplo RDH (calentamiento por desplazamiento rápido), Superbatch y Enerbatch) son también adecuados como producto de partida. Los procesos de sulfito incluyen los procesos de sulfito/bisulfito ácido, el proceso de bisulfito, el proceso de "pulpaje semi-químico de sulfito neutro" (NSC) y los procesos de sulfito alcalino como los procesos en que para la cocción además de álcali acuoso, se usó sulfito y/o antraquinona en combinación con solventes orgánicos como el metanol, por ejemplo el llamado proceso ASAM (álcali sulfito antraquinona meta-

nol). La diferencia principal entre los procesos de sulfito alcalino, ácido o neutro es el mayor grado de delignificación en los procesos de cocción ácido (menores valores kappa). El proceso NSC proporciona pulpas semi-químicas que son desfibradas de manera ventajosa en fibrilación mecánica descendente antes de ser usados conforme a la invención para los fines de oxidación. Las pulpas de sulfito y kraft difieren considerablemente en términos de sus propiedades de material fibroso. Las resistencias individuales de las fibras de pulpas de sulfito son habitualmente mucho menores que las de las pulpas kraft. El ancho de poro promedio de las fibras hinchadas es también mayor en las pulpas de sulfito y la densidad de la pared celular es menor en comparación con las pulpas de sulfato, lo cual simultáneamente significa que el volumen de la pared celular es mayor en las pulpas de sulfito. Por esta razón, hay también diferencias obvias en cuanto a la absorción de agua y la conducta de hinchamiento de los materiales fibrosos celulósicos, lo cual también debe ser tomado en cuenta al seleccionar la materia prima para oxidación.

Antes de oxidar una pulpa cruda en el proceso conforme a la invención, puede ser también ventajoso permitir que tenga lugar una mayor delignificación en una etapa separada del proceso. De esta forma, por ejemplo, las pulpas que

- Fueron sometidas a cocción con técnicas de producción de pulpas alcalinas, como el proceso kraft o ASAM

- Fueron sometidas a cocción con técnicas de producción de pulpa

ácidas, como el proceso de bisulfito de magnesio ácido, y/o

- Se originan de procesos en que se usan solventes orgánicos como el metanol (esto es, Organosolv, Organocell, Acetosolv, Alcell) debieran pasar por un proceso de blanqueo para alcanzar una mayor remoción de lignina antes del proceso de cocción y obtener una pulpa completamente cocida.

También se prefiere que antes de la oxidación, la pulpa química se someta a un tratamiento superficial adicional (refinado o batido) que tenga un efecto favorable en las propiedades de resistencia del producto de papel/papel tissue/no tejido obtenido.

IMPLEMENTACION DE LA OXIDACION

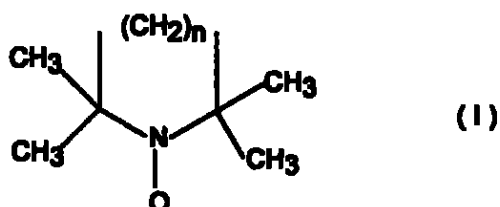
De preferencia, la oxidación se realiza de modo de oxidar en primer lugar los grupos hidróxilos primarios (en C6) del tipo general H_2R-OH a grupos aldehídos. Esto se puede lograr de manera selectiva usando un compuesto nitroxi orgánico estéricamente impedido. Un grupo macizo, en especial dos grupos macizos, en la posición alfa al NO es/son adecuado(s) para impedimento estérico del grupo NO, esto es, fenilo opcionalmente sustituido o sustituyentes alifáticos que están vinculados al átomo de nitrógeno del NO mediante un átomo C cuaternario, por ejemplo, tert-butilo. También se pueden combinar dos sustituyentes en una unidad de alqueno opcionalmente interrumpida

18

por un hetero-átomo (esto es O, N) (para formar un anillo alifático o heterocíclico).

Habitualmente, la oxidación con compuestos nitroxi conduce, a través de la función aldehído, a la función carboxi, la elección del sistema de oxidación y las condiciones de oxidación que hacen posible controlar la reacción de modo de aislar la etapa de aldehído. La proporción de los grupos carboxi habitualmente aumenta a medida que aumenta la duración de la reacción.

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



donde $n = 0$ o 1 y donde los grupos metileno del anillo pueden tener uno o más sustituyentes seleccionados de entre alquilo, alcoxi, arilo, ariloxi, amino, amido (esto es, acetamido, 2-bromacetamido y 2-yodoacetamido), oxo, ciano, hidroxilo, carboxilo, fosfonooxi, maleimido, isotiocianato, alquilo, fluorofosfinilo (especialmente etoxifluorofosfinilo), benzoilo, sustituido o no sustituido, esto es, 4-nitrobenzoilo. Si $n = 1$ (esto es el anillo representa una piperidina), estos grupos sustituyen de preferencia la posición 4 de la piperidina. La unidad de di-, tert-, alquil nitroxi puede también estar pre-

sente como parte de una estructura de polímero como $\{(\text{CH}_3)_2\text{-C-}(\text{CH}_2)_{2-3}\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{-C-NO-}\}_n$. Los hidroxil, amino y amido son los preferidos entre estos sustituyentes a cuenta de la estabilidad del compuesto nitroxil bajo condiciones ácidas.

Un ejemplo de $n=0$ es el PROXYL (2,2,5,5-tetrametilpirrolidina-N-óxido).

Entre los compuestos de la fórmula I, el caso de $n=1$ es el preferido. Esto lleva a los compuestos TEMPO opcionalmente sustituidos preferidos (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidina-N-óxido) que puede oxidar de manera selectiva el grupo hidroxil primario en C(6) de la unidad de anhidroglucosa de los grupos polisacáridos.

El compuesto nitroxil, como el TEMPO opcionalmente sustituido, se puede usar

1) catalíticamente en combinación con un agente de oxidación primario capaz de devolver el compuesto nitroxil al estado oxidado después de su consumo (reducción) o

2) con el compuesto nitroxil como el único agente de oxidación (denominado a veces en la literatura como "reacción estequiométrica", si bien conforme a la invención no es necesario oxidar todas las funciones hidroxil del polisacárido).

En A.E.J. De Nooy, Síntesis 1996, 1153-1174, se encuentra una lista de condiciones y compuestos de reacción adecuados.

El rango de pH de la reacción varía generalmente entre 1 y 14, de preferencia 2 y 7, especialmente 3 y 6, aparte

de las excepciones mencionadas a continuación. La temperatura de reacción es de preferencia entre 5°C y 80°C. Se puede agregar el compuesto nitroxi a una solución o suspensión del polisacárido dependiendo de su solubilidad en el medio de reacción acuoso. Se puede agregar como un sólido (es decir como una sustancia pastosa) o como una solución (habitualmente una solución acuosa). El tiempo de reacción preferido fluctúa entre 15 minutos y varias horas.

En el primer caso (compuesto de nitroxi + agente de oxidación primario) se agrega de preferencia el compuesto de nitroxi en primer lugar y luego el agente de oxidación primario. El agente de oxidación se puede agregar de una vez o distribuirlo a través de toda la duración de la reacción (esto es, agregándolo en gotas de manera uniforme). De preferencia, el agente de oxidación se selecciona de los perácidos, como el ácido peracético o el ácido perbórico; ozono; hipohalito, esto es, NaOCl o KOCl; ácido hipocloroso; compuestos metálicos que contienen oxígeno como el compuesto de óxido adecuado de un metal de los metales de transición de al menos +3, esto es, óxidos y iones que contienen oxígeno de manganeso, cromo, hierro, níquel, rutenio y vanadio, es decir, pentóxido de vanadio, óxido de hierro, óxido de cromo (VI), cromatos y especialmente óxido de manganeso (IV) y sales del ácido permangánico; o enzimas de oxidación.

Se prefiere usar agentes de oxidación libres de cloro que contengan oxígeno, como el ozono o el ácido peracético. El

ácido peracético puede ser el llamado ácido peracético de equilibrio que representa un equilibrio del peróxido de hidrógeno y el ácido peracético; se le da preferencia al uso de ácido peracético destilado que contiene sólo cantidades mínimas de peróxido libre de hidrógeno. En el caso de oxidación con uso de ácido peracético, es también beneficioso agregar un bromuro soluble en agua como el bromuro sódico o ácido bromoacético. Si embargo, no hay intención de excluir la implementación de la oxidación sin el uso de bromo.

De preferencia, el agente de oxidación primario se usa en una cantidad de 0,1 a 20% por peso, especialmente 0,5 a 7,5% por peso en relación al peso seco (secado en horno) del polisacárido. La cantidad catalítica del compuesto nitroxí es de preferencia de 0,05 a 15% por peso en relación al peso seco (secado en horno) del polisacárido.

Si el compuesto nitroxí es el único oxidante (caso anterior 2), este compuesto se usa de preferencia en cantidades de hasta 150% por peso con respecto al peso seco del polisacárido, esto es, pulpa.

A continuación se explican otras modalidades preferidas para realizar el polisacárido de oxidación, esto es pulpa en posición (C6) de las unidades de anhidroglucosa del polisacárido al aldehído correspondiente.

Una versión preferida consiste en la oxidación del polisacárido, esto es la pulpa, con una cantidad catalítica del compuesto de nitroxí de la fórmula I que es hidroxí-, amino- o

22

amido-sustituido (por ejemplo 4-hidroxi TEMPO) a un pH de menos de 9, de mayor preferencia entre 1 y 7, especialmente 2 a 6. En esta versión, un hipohálito (por ejemplo NaOCl) u ozono es especialmente adecuado como agente de oxidación primario. En este caso, el compuesto de nitroxi se usa de preferencia en una cantidad de 0,05 a 15% por peso y el agente de oxidación primario en una cantidad de 0,1 a 20% por peso, cada uno de ellos en relación al peso seco del polisacárido. La temperatura de reacción es de preferencia de 5 a 50°C. Dependiendo de la duración de la reacción, esta modalidad de oxidación da como resultado la formación deseada de aldehídos en C(6) de unidades de anhidroglucosa del polisacárido. Los ácidos libres de halógeno, como el ácido sulfúrico o el ácido sulfónico de tolueno, son especialmente adecuados para establecer el pH.

La (única) formación preferida de grupos de aldehído puede verse influida por el pH al cual tiene lugar la oxidación y mediante el uso de 4-OH TEMPO. En general, la oxidación de materiales fibrosos celulósicos, como la pulpa, se realiza en una suspensión acuosa, esto es, en una fase heterogénea. Se establece un pH <9, de preferencia de 7-1. De esta forma, los grupos aldehído se forman en particular en el rango de pH ácido cuando se usa 4-OH TEMPO sin que se forme ningún grupo carboxilo en una medida importante.

Otros TEMPO y en especial compuestos de nitroxi amido-sustituidos (por ejemplo 4-acetamido TEMPO) de la fórmula I antes mencionada son adecuados para la oxidación estequiométrica

ca a un pH de entre 1 y 7, en especial 2 a 6, y en particular <3, por ejemplo 2 a <3. Dicho pH bajo desplaza el equilibrio entre la "desproporción" y la "sinproporción" hacia la "desproporción". Esto es especialmente beneficioso para realizar la reacción en un rango de pH < pH 3. En esta reacción, el HCl o los ácidos libres de halógeno como el ácido sulfúrico o ácido sulfónico del tolueno son especialmente adecuados para ajustar el pH. Bajo estas condiciones, el compuesto de nitroxí presente como radical se "desproporciona" a un ión de oxamonio que actúa como una especie de oxidación y una hidroxilamina. Después de la reacción, la forma consumida (reducida) del compuesto de nitroxí puede ser regenerada con ozono u otro agente de oxidación, de preferencia en una etapa separada del proceso. Una ventaja importante de la versión de oxidación aquí analizada es la capacidad de usar la elección de una pulpa adecuada (TCF, vea las secciones siguientes) para realizar todo el método de producción de papel/papel tissue/no tejido sin ningún producto químico que contenga halógeno.

4-hidroxi TEMPO presenta la idoneidad adecuada para la oxidación. La cantidad de 4-hidroxi TEMPO varía entre 150-0,05% en relación al polisacárido (peso seco). Se debe agregar el 4-hidroxi TEMPO en una relación molar de 2:1 si no se agrega otro agente de oxidación, con el fin de alcanzar la oxidación completa del grupo alcoholístico primario. Sin embargo, también se puede usar 4-acetamido TEMPO en las mismas cantidades molares

sin ningún otro agente de oxidación, con el fin de oxidar el grupo alcoholico primario.

La reacción de oxidación se realiza de manera de ajustar la suspensión acuosa de la celulosa primero a una consistencia de 20-0,1%, de preferencia 10-0,1%. El rango de pH ácido se ajusta mediante la adición de ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido sulfónico de tolueno, ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido nítrico (HNO₃) o ácido acético (CH₃COOH). En el caso de procesos de producción libres de cloro, de preferencia se prescinde del uso de ácido clorhídrico. Entonces se puede agregar el óxido N. No tiene importancia si el óxido N ha sido previamente disuelto y luego incorporado a la suspensión acuosa o si se agregó como un sólido. Debido a la fácil solubilidad del óxido 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina en agua, puede estar presente una completa disolución aún si se usa en una cantidad mayor a la cantidad estequiométrica.

Después de la reacción del polisacárido, por ejemplo un material fibroso celulósico como la pulpa, este material es de preferencia lavado o purificado de otro modo, de modo que haya una eliminación cuantitativa de los productos químicos usados.

De preferencia, esto es seguido por la oxidación de los grupos alcoholicos secundarios, un periodato, en particular periodato sódico que de preferencia se usa como agente de oxidación. De manera alternativa se podría usar el tetraacetato de plomo, así como NaOCl, NaOBr y los ácidos correspondientes.

25

Sin embargo no hay intención de excluir el hecho de que la pulpa u otro polisacárido sea primero oxidado con periodato y luego se realice la oxidación TEMPO.

Dependiendo del número de grupos alcohólicos secundarios convertidos en el polímero en grupos aldehído, es necesario el uso de grandes cantidades variables de periodato, de preferencia periodato sódico. De preferencia se usa una cantidad de 1 a 25% por peso en base al peso seco del polisacárido, en particular material fibroso celulósico.

Si se deben oxidar todos los grupos alcohólicos secundarios por completo, se necesita una relación estequiométrica de grupos periodato a grupos OH secundario de 1:1.

La reacción se realiza a un pH de <7, siendo ventajoso el uso de un rango de pH de 2 a 6, de mayor preferencia de 3 a 5,5. Después de ajustar el pH, el periodato es disuelto en el medio acuoso que contiene el polisacárido, esto es, el material fibroso celulósico suspendido en un medio acuoso y se hace reaccionar con el polisacárido que está siendo agitado. El tiempo de reacción puede variar entre unos cuantos minutos y varios días. De preferencia fluctúa entre 10 minutos y 1 día. Se puede escoger una temperatura de entre 1 y 50°C para la reacción; habitualmente la oxidación puede tener lugar a temperatura ambiente.

Después de la reacción se purifica el polisacárido oxidado. Se puede usar agua para sacar por lavado los productos químicos del material fibroso celulósico.

Además, es probable que se prefiera recuperar el periodato después de su uso, ya que es un producto químico caro. Esto se puede lograr electroquímicamente o químicamente, es decir, con NaOCl.

Un polisacárido oxidado tanto en los grupos alcohólicos primarios como secundarios goza de ventajas en comparación con el producto no oxidado.

En el caso de la oxidación de pulpas, la introducción de grupos aldehído en las posiciones C2 y/o C3, así como C6, en particular C2, C3 y C6 de las unidades de anhidroglucosa, da como resultado una resistencia húmeda inicial mayor - parcialmente también una mayor resistencia en seco - que la que se puede lograr por sí sola al oxidar únicamente la posición C6 (oxidación TEMPO) o alternativamente los dos grupos OH en C2 y C3 (oxidación por periodato).

MEJOR MODO

De acuerdo a los conocimientos actuales, el mejor modo de llevar a cabo la invención comprende

1. Oxidar primero un material fibroso celulósico, como pulpa, en un sistema acuoso por medio de 4-hidroxi-TEMPO o 4-acetamido-TEMPO en una cantidad de 0,5 a 10% por peso, en base al peso seco del material fibroso en presencia de NaOCl, en una cantidad de 0,1 a 5% por peso en base al peso seco del material fibroso a un pH de 2 a 10 y una temperatura de 5 a 60°C en un período de tiempo de 0,25 a 3 horas con el fin de generar

28

las funciones aldehído en la posición C(6) de las cadenas celulósicas dentro del material;

2. Sacar por filtración y lavar el material fibroso celulósico oxidado;

3. Luego oxidar el material fibroso celulósico utilizando periodato sódico en una cantidad de 1 a 25% por peso, en base al peso seco del material fibroso a un pH de 2 a 6 y una temperatura de 10 a 60°C en un período de tiempo de 15 minutos a 1 día, con el fin de generar funciones aldehído en la posición C(2) y (3) de las cadenas celulósicas dentro del material fibroso.

(PRODUCTOS) DE PAPEL O MATERIAL NO TEJIDOS ELABORADOS
A PARTIR DE UN POLISACARIDO OXIDADO

La presente invención trata también de (productos de) papel o material no tejidos que comprenden el polisacárido oxidado, en particular material fibroso celulósico conforme a la invención, de preferencia en la cantidad de al menos 50% por peso, especialmente al menos 80% por peso, del material fibroso celulósico, en relación al (producto de) papel o material no tejido terminado (peso seco).

De preferencia, el papel es papel tissue.

El papel tissue o material no tejido puede ser de una capa o varias capas.

Los términos alemanes "Vlies" y "Vliesstoffe" (en inglés "nonwoven" y en español "no tejido") se aplican a una am-

28

plia gama de productos que en cuanto a sus propiedades se ubican entre los grupos de papel, cartón, tableros por una parte, y productos textiles por otra parte, y actualmente se encuentran resumidos en el término "no tejido" (vea la ISO 9092 - EN 29092). La invención permite la aplicación de un gran número de procesos extremadamente variados de producción de material no tejido, como las llamadas técnicas de colocación por aire ("air-laid") y colocación por hilado ("spun-laid"), así como las técnicas de colocación en húmedo ("wet-laid").

Los material no tejidos también pueden denominarse materiales compuestos similares a textiles que representan telas porosas flexibles que no se producen por los métodos clásicos de tejido de urdimbre y trama o mediante remallado, sino entretejiendo y/o uniendo por cohesión y/o adhesión las fibras textiles sintéticas típicas que por ejemplo pueden estar presentes en la forma de hebras sinfín o hebras prefabricadas de largo sinfín, como hebras sintéticas producidas *in situ* o en la forma de fibras cortadas. Los materiales no tejidos conforme a la invención pueden, de este modo, consistir en mezclas de fibras sintéticas en la forma de fibras cortadas y el material fibroso conforme a la invención.

Los "papeles" son también materiales planares, aunque esencialmente compuestos de fibras de origen vegetal y formados por el drenaje de la suspensión de un material fibroso en un tamiz o entre dos tamices de rotación continua y por una posterior compresión y drenaje o secado de la malla fibrosa produci-

da de esta forma (cf. DIN 6730, mayo de 1996). La norma restringe el rango de masa por área unitaria (peso seco) para el papel a un máximo de 225 g/m^2 .

Dependiendo del tipo de papel, el proceso de producción comprende también una etapa de encolado y/o suavizado, junto con las etapas típicas del proceso de formación, prensado y entintado de láminas descrito anteriormente.

En base a la compatibilidad garantizada de los procesos de producción (colocación en húmedo), la producción de tissue se cuenta entre las técnicas de elaboración de papel. La producción de tissue, o con mayor exactitud, de tissue en bruto, con lo cual se quiere decir el producto de una sola capa (intermedio) fabricado en una máquina para tissue de propósito especial, se diferencia de la producción de papel por su peso base extremadamente bajo que normalmente no es superior a 65, especialmente no superior a 40 g/m^2 y su índice de absorción de energía de tracción mucho mayor (al procesar la pulpa de la invención para papel tissue o productos de papel tissue (de una capa o varias capas), generalmente se selecciona un peso base de 8 a 65 g/m^2 , especialmente 10 a 40 g/m^2). El índice de absorción de energía de tracción la tensión se logra al alcanzar la absorción de energía de tracción donde la absorción de energía de tracción se relaciona con el volumen de la muestra de prueba antes de la inspección (longitud, ancho, espesor de la muestra entre las pinzas antes de la carga de tracción). El papel y el papel tissue difieren en general en relación al módulo de elas-

tividad que caracteriza las propiedades de tracción-tensión de estos productos planares como un parámetro de material.

Un índice de absorción de energía de tracción alto de un tissue resulta del plisado exterior o interior. El primero de ellos se puede producir por la compresión de la tela de papel que se adhiere a un cilindro seco como resultado de la acción de un desfibrador de plisado o en el último caso como resultado de la diferencia de velocidad entre dos tamices ("telas"). Esto provoca que la tela de papel plásticamente deformable y aún húmeda se rompa internamente por la compresión y el cizallamiento, haciéndolo con ello más estirable bajo carga que un papel sin plisar. La mayor parte de las propiedades funcionales típicas del tissue y productos tissue resultan de la alta absorción de energía de tracción (vea DIN EN 12625-4 y DIN EN 12625-5).

Un ejemplo de los papeles y productos de papel lo representan los papeles para la higiene, en particular los papeles tissue y productos para la higiene (productos tissue) elaborados a partir de ellos y que por ejemplo se usan en el arreglo e higiene personal, el sector doméstico, la industria, el campo institucional en una amplia variedad de procesos de limpieza. Ellos se usan para absorber fluidos, para fines decorativos, para envolver o incluso como material de apoyo, que es el caso común de la práctica médica o en hospitales.

Los papeles para la higiene incluyen principalmente todo tipo de papel tissue plisados en seco, así como papel plisado húmedo y celulosa o motas de pulpa.

Los productos intermedios de una sola capa que se originan de la máquina elaboradora de papeles y hechos de papel liviano que habitualmente se plisan en seco en un cilindro satinador por medio de un desfibrador de plisado se describen generalmente como "papel tissue" o, con mayor exactitud papel tissue en bruto. El tissue en bruto de una sola capa se puede elaborar de una o varias capas respectivamente.

Todos los productos finales de una sola capa o varias capas elaborados de tissue en bruto o adaptados a las necesidades del usuario final, esto es fabricados teniendo en mente una amplia gama de requisitos, se conocen como "productos de tissue".

Las propiedades habituales del papel tissue incluyen la capacidad de absorber la energía de tensión a la tracción, su movilidad, buena flexibilidad similar a un textil, propiedades que frecuentemente se denominan suavidad de plegamiento, alta suavidad superficial, alto volumen específico con un espesor perceptible, una absorbencia de líquidos lo más alta posible y, dependiendo de la aplicación, una adecuada resistencia húmeda y en seco así como una interesante apariencia visual de la superficie exterior del producto. Estas propiedades permiten que los productos de papel tissue sean usados por ejemplo como paños de limpieza, productos sanitarios (por ejemplo papel hi-

giénico), pañuelos desechables, toallitas cosméticas (faciales) o como servilletas/pañuelos.

El papel se puede formar colocando las fibras de una manera orientada o al azar, en una o entre dos matrices de rotación continua de una máquina elaboradora de papel, mientras simultáneamente se retira la cantidad principal de agua de dilución hasta obtener un contenido de sólidos secos de habitualmente entre 12 y 35%.

Si se va a elaborar papel tissue a partir de un material fibroso celulósico conforme a la invención, el proceso comprende esencialmente

- a. la formación, que incluye la parte del cabezal y del tamiz,
- b. la parte del secado (TAD, secado por aire) o secado convencional

en el cilindro satinador) que también habitualmente incluye el proceso de plisado esencial para los tissues,

- c. el área de monitoreo y bobinado.

El secado de la tela fibrosa primaria formada tiene lugar en una o más etapas por medios mecánicos y térmicos hasta alcanzar un contenido sólido seco final de habitualmente 93 a 97% aproximadamente. En el caso de la elaboración de tissue, esta etapa es seguida por el proceso de plisado que influye de manera decisiva en las propiedades del producto tissue y terminado en procesos convencionales. El proceso de plisado en seco que se usa predominantemente hoy en día comprende el plisado en un cilindro de secado de 4,5 a 6 metros de diámetro, el llamado

cilindro satinador, por medio de un desfibrador de plisado en el caso del contenido de sólido seco final antes mencionado del papel tissue en bruto (se puede usar el plisado húmedo si la exigencia en cuanto a la calidad del tissue es menor). En la etapa siguiente, el papel tissue en bruto finalmente seco y plisado (tissue en bruto) es habitualmente bobinado en un núcleo de apoyo para formar el llamado tambor o carrete o se enrolla de manera longitudinal en núcleos para formar rollos maestros y quedar disponible en esta forma para un posterior procesamiento al producto de papel tissue o producto de papel conforme a la invención.

En lugar del proceso de elaboración de tissue convencional descrito anteriormente, la invención da preferencia al uso de una técnica modificada donde se alcanza un mejoramiento en el volumen específico a través de un tipo especial de secado dentro de la sección b del proceso y, de esta forma, se logra una mejoría en la suavidad volumétrica del papel tissue elaborado de esta forma. Este conocido proceso, que existe en una amplia variedad de sub-tipos, se denomina técnica TAD (secado por aire). Se caracteriza por el hecho de que la tela fibrosa "primaria" que deja la etapa de elaboración de la lámina es pre-secada (como un material no tejido) a un contenido de sólidos seco de aproximadamente 80% antes del secado por contacto final en el cilindro satinador a través de aire caliente insuflado a través de la tela no tejida. La tela no tejida es apoyada por un tamiz permeable al aire o una correa y durante su

transporte es guiada a través de la superficie de un tambor cilíndrico giratorio permeable al aire. La estructuración del tamiz de apoyo o correa hace posible la producción de cualquier patrón de zonas comprimidas desintegradas por deformación en estado húmedo, lo que da como resultado un mayor volumen específico medio y, en consecuencia, conduce a un aumento en la suavidad volumétrica sin disminuir de manera importante la resistencia de la tela de fibra. Otra influencia posible en la suavidad y resistencia del tissue en bruto reside en la producción de una estratificación donde la tela no tejida primaria a ser formada se elabora por un cabezal especialmente construido en la forma de capas físicamente diferentes de material fibroso, donde estas capas se suministran en conjunto como un filamento de pulpa a la etapa de elaboración de láminas. La suavidad de la superficie puede ser aumentada de manera importante al seleccionar de manera adecuada las materias primas en los canales de la tobera de salida del cabezal que determinan la estratificación, por ejemplo mediante el uso de fibras de eucalipto y/o barbas en el lado del material no tejido que da a la superficie del cilindro satinador, lo cual beneficia los productos fabricados a partir de la producción de tissue en bruto. Al procesar el papel en bruto o material no tejido en bruto en el producto final (tercera sección de proceso), normalmente se usan las siguientes etapas del procedimiento individualmente o en combinación cortando al tamaño acordado (longitudinalmente y/o corte en sección), produciendo una pluralidad de capas,

produciendo adhesión a la capa mecánica, grabado volumétrico y estructural, adhesión de capa, plegado, impresión, perforación, aplicación de lociones, suavizado, apilamiento, enrollado.

Para producir los papeles tissue de varias capas, como pañuelos, papel higiénico, toallas o paños de cocina, de preferencia tiene lugar una etapa intermedia con el llamado doblez donde el tissue en bruto es habitualmente desenrollado en un número de tambor de carrete correspondiente al número deseado de capas en el producto terminado y es enrollado en un rodillo maestro de multiplicación común. Esta etapa de procesamiento frecuentemente incluye el suavizado o satinado en satinadores de dos rodillos o rodillos múltiples. Sin embargo, después de completar el secado y plisado, el suavizado (satinado) se puede realizar en la máquina de tissue directamente antes de bobinar.

La etapa de procesamiento desde el tissue en bruto que ya ha sido opcionalmente bobinado en varias capas al producto tissue terminado tiene lugar en máquinas de procesamiento especialmente construidas para dicho propósito, lo cual incluye operaciones como el suavizado repetido del tissue, el estampado de borde en una medida combinada con el encolado local y/o planar para producir la adhesión de capa de las capas individuales (tissue en bruto) que se van a combinar, así como el corte longitudinal, plegado, cruce, colocación y unión de una pluralidad de tissues individuales y sus envases, como también unirlos para formar empaques o atados más grandes. En lugar de estampar

en el borde, la producción de la adhesión de capas también se puede lograr por ribeteado, lo que es común en el caso de tisúes cosméticos. Las telas de capas de papel individuales también pueden ser pre-estampadas y luego combinadas en una separación de cilindros conforme a los métodos de inclusión o base a base.

EJEMPLOS

METODOS DE PRUEBA

Se usaron los siguientes métodos de prueba para evaluar el polisacárido oxidado, en particular materiales fibrosos de acuerdo a la invención en comparación con materiales que corresponden, pero que no han sido modificados por oxidación.

1) PRODUCCION DE LAS LAMINAS DE PRUEBA

Se fabricaron las láminas de prueba (que tienen un peso base de aproximadamente 70 a 85 g/m²) de acuerdo al método SCAN M 5:76 (revisado en noviembre de 1975) en una matriz de láminas de laboratorio estándar con una concentración de pulpa de 2 g/l. Se mantuvieron todas las láminas durante un día en una atmósfera estándar (23° C y 50% de humedad relativa). Después de esto, se curaron las láminas en el horno a 105° C durante 10 minutos a fin de estimular el calentamiento en un proceso de elaboración de papel y luego se mantuvieron de nuevo durante un día en la atmósfera anteriormente mencionada, antes de que fueran sometidas a prueba.

3X

2) RESISTENCIA EN HUMEDO INICIAL (RESISTENCIA A LA ROTURA RELACIONADA CON EL ANCHO) (EN HUMEDO) Y LONGITUD DE DESGARRAMIENTO (EN HUMEDO)

Se midió la resistencia en húmedo de acuerdo a DIN ISO 3781, Papel y cartón, ensayo de tracción. En ella, la determinación de la resistencia a la rotura relacionada con el ancho después de la inmersión en el agua, octubre 1994 (idéntica a la ISO 3781: 1983), se define como la resistencia en húmedo inicial de las redes de material fibroso de acuerdo a la invención.

Al revisar la invención desde el punto de vista experimental, se realizó el ensayo de tracción mediante un aparato electrónico para pruebas de tracción (Modelo 1122, Instron Corp., Canton, Mass., E.E. U.U.) con una velocidad constante de elongación de 10 mm/min usando un dispositivo Finch. El ancho de las tiras de prueba fue de 15 mm. El largo de las tiras fue de aproximadamente 180 mm. El largo de apretadura libre cuando se empleó la abrazadera Finch fue de alrededor de 80 mm. Se aseguró los dos extremos de la tira de prueba en una abrazadera del aparato para pruebas. Se colocó el otro extremo (bucle) formado de esta manera alrededor de un pasador y se sometió a un tratamiento a 20° C con agua destilada hasta una saturación completa. El período de remojo de las muestras antes del ensayo de tracción fue fijado en 30 segundos. Se midieron a la vez

seis tiras de prueba, indicándose el resultado como una media aritmética.

Para asegurarse de que se ha desarrollado plenamente la resistencia en húmedo de las muestras, lo cual es particularmente necesario en el caso de las muestras en las que se utilizaron agentes adicionales de resistencia en húmedo para aumentar la resistencia en húmedo, por ejemplo, mediante su adición en la masa, siempre se envejecieron artificialmente las muestras que habían de ser sometidas a prueba antes de realizar el ensayo de tracción. El envejecimiento se efectuó calentando las muestras en un horno a 105° C por un período de 10 minutos. Se midieron a la vez seis tiras de prueba, indicándose el resultado como una media aritmética.

Se calculó la longitud de desgarramiento (en húmedo) a partir de la resistencia a la rotura relacionada con el ancho de acuerdo a la siguiente fórmula (véase TAPPI 494-96, Comentario 9):

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

donde T es la resistencia en húmedo inicial en kN/m y

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

3) Resistencia en seco (resistencia a la rotura relacionada con el ancho (en seco)) y longitud de desgarramiento (en seco)

Se determinó la resistencia en seco de acuerdo a DIN EN ISO 1924-2, Papel y cartón, determinación de las propiedades

bajo carga de tracción. Parte 2: Método a una velocidad constante de elongación, abril 1995, (ISO 1924-2: 1994).

Se calculó la longitud de desgarramiento (en seco) a partir de la resistencia a la rotura relacionada con el ancho de acuerdo a la siguiente fórmula (Véase TAPPI 494-96, Comentario 9):

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

donde T es la resistencia en húmedo inicial en kN/m y

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

4) RESISTENCIA EN HUMEDO RELATIVA

Se calculó la resistencia en húmedo relativa (WS) de la siguiente manera:

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

donde BS_{wet} es la resistencia a la rotura relacionada con el ancho de la tira de muestra húmeda y BS_{dry} es la resistencia a la rotura relacionada con el ancho de la tira de muestra seca, y se establecieron estos valores en la forma descrita anteriormente.

5) DETERMINACION DEL CONTENIDO DE ALDEHIDO Y CARBOXILO

Para la determinación del contenido de aldehído, y también del contenido de carboxilo, en el polisacárido de la invención, uno de los siguientes métodos puede ser adoptado en forma apropiada por una persona especializada.

Cuando se trata de polisacáridos solubles, se pueden adoptar métodos de NMR conocidos, si es adecuado en combinación con otras técnicas analíticas tales como IR o espectrometría de masa, para determinar el contenido de grupos aldehído y carboxi en las posiciones C2 y/o C3 como también C6.

En el caso de polisacáridos insolubles en agua, como por ejemplo, pulpa, se pueden aplicar los métodos 5.1 (conductométricos) y 5.4 (hidroxilamina) que miden el contenido total de grupos aldehído y/o carboxi. Los métodos restantes 5.2 (determinación de ácido urónico) y 5.3 (NMR) permiten hacer una distinción específica de grupos C(6)-aldehído y/o carboxi, incluso si están presentes otros grupos aldehído y/o carboxi dentro de la cadena de polisacárido. El método 5.5 permite determinar el contenido de aldehído y carboxi superficial.

5.1.) Se puede detectar el contenido de grupos carboxilo en la cadena de celulosa de las fibras mediante valoración conductométrica y se calcula convirtiendo el valor de carga obtenido de esta manera (en mol de aldehído/g).

Se obtiene el contenido de aldehído

- realizando una primera valoración conductométrica con la celulosa oxidada para determinar el contenido de grupo carboxilo,
- oxidando en forma selectiva los grupos aldehído en grupos carboxilo según se describe más adelante,
- efectuando una segunda valoración conductométrica para detectar el contenido de grupos carboxilo adicionalmente formados y

• deduciendo los valores de carga obtenidos en las primeras y segundas valoraciones conductométricas de entre sí y convirtiéndolos en μmol de aldehído/g.

Los datos de peso (g) se refieren al material fibroso secado durante 6 horas a 105°C (secado en horno).

Se realizó la valoración conductométrica mediante la titulación con hidróxido de sodio después de disminuir el pH de la suspensión de fibra (densidad de la pulpa $<1\%$) mediante HCl (densidad de pulpa $<1\%$) a alrededor de 3. A un pH 3, se produce un intercambio de iones en las funciones de carboxilato de modo que se obtiene la forma H^- . Se usa una concentración óptima de NaCl ($0,2 \times 10^{-3}$) para suprimir el equilibrio de Donnan, es decir, suprimir la diferencia de pH entre la fibra y el pH de la solución circundante. Durante la valoración, se hace pasar gas de nitrógeno por la suspensión para eliminar O_2 y CO_2 que alteran la valoración.

Se registran tanto los cambios de pH como los cambios de conductividad durante la valoración. La longitud de la meseta (plateau) de conductividad es tomada como un calibre para la cantidad de ácidos débiles en la muestra, y se calcula esta meseta a partir del volumen de solución de hidróxido de sodio en uso y su concentración. Se realiza el método de medición a una temperatura de 20°C .

Un método adecuado para realizar la valoración y determinación conductométrica del contenido de COOH es descrito también por S. Katz en "*Svensk Papperstidning*" 6/1984, pág. 48.

S. Katz describe también la distinción entre grupos ácido sulfónico y grupos COOH en pulpa al sulfito.

La oxidación de los grupos aldehído en grupos COOH se realizó de la siguiente manera. Se suspendió la pulpa (1 a 2 g) en agua desionizada (100 ml) y se ajustó el pH a 5 usando HCl/NaOH. Antes de la oxidación, se agrega una cantidad estequiométrica de H_2O_2 (en cuanto a la cantidad calculada* de funciones aldehído, véase más adelante) con el objetivo de suprimir cualquier formación de cloro durante la reacción. Un mol de grupos aldehído requiere la adición de 1 mol de $NaClO_2$, de modo que se debería calcular* el contenido de aldehído en este momento. No obstante, se puede monitorear el consumo de $NaClO_2$ y se usa un exceso (aproximadamente un 10%). Para los especialistas en la materia, la reacción puede ser seguida de la reducción del pH. Se agrega $NaClO_2$ en pequeñas porciones mientras se agita la suspensión, manteniendo el pH en 5 (temperatura de 20 a 25° C). Después de la adición de $NaClO_2$, se usa en forma opcional hidróxido de sodio para volver a ajustar el pH a un pH 5 y se deja que se agite la suspensión durante la noche. Después de drenar, se puede usar la pulpa, según se describió anteriormente, para la medición conductométrica del contenido de COOH.

* Si el cálculo estuvo incorrecto, puede llegar a ser necesario efectuar una corrección. Si se calculó el contenido de aldehído demasiado alto y, por lo tanto, se agregó un exceso de peróxido de hidrógeno, no es necesario efectuar la corrección. Sin embargo, si se calcula la cantidad de aldehído demasiado baja (lo

cual se puede reconocer por el hecho de que la reacción continúa), se debería agregar una cantidad extra de peróxido de hidrógeno seguido de la cantidad correspondiente de clorito de sodio. Se ha de revisar la continuación de la reacción mediante la disminución del pH. Mientras el pH baje, se ha de agregar más peróxido de hidrógeno y clorito de sodio. Las cantidades necesarias de peróxido de hidrógeno y clorito de sodio corresponden entre sí en una relación de 1:1 (por mol).

5.2.) Otro método más selectivo para determinar el contenido de grupos C(6)-aldehído/carboxi en el material fibroso de la invención es el método de Blumenkrantz (N. Blumenkrantz y G. Asboe-Hansen, Anal. Biochem. 1973, 54, 484). Este método se basa en la determinación colorimétrica de un compuesto rosado que surge cuando un producto de descomposición del polímero de ácido urónico (c6-carboxi celulosa) reacciona con 3-hidroxibifenilo.

A una muestra que contiene 1 a 20 µg de material fibroso oxidado (disuelto en 0,2 ml de agua), se agrega 1,2 ml de una solución de 0,0125 M de ácido bórico (por ejemplo, obtenible de E. Merck, Alemania) en ácido sulfúrico concentrado (95 a 97%, por ejemplo, obtenible en E. Merck, Alemania). Se calienta la muestra en agua hirviendo por 5 minutos, seguida de un enfriamiento en hielo (a temperatura ambiente o a una temperatura más baja). Luego se agregan 20 µl de una solución acuosa de 0,2% de 3-hidroxibifenilo, por ejemplo, obtenible en Aldrich. Después de 15 minutos de incubación, se mide la extinción ($\lambda =$

520 μm). Se usa ácido D-glucurónico o su lactona (ambos, por ejemplo, obtenibles en Aldrich) como material de referencia.

Si la muestra que se ha de analizar se vuelve muy poco soluble en agua (generalmente a un grado bajo de oxidación), se modifica el método anterior disolviendo la muestra en una mezcla de 90% ácido sulfúrico / ácido bórico obtenida agregando 10% de volumen de agua a 80% de volumen de una solución de 750 mg de ácido bórico en 1 l de ácido sulfúrico concentrado (E. Merck, como se indicó anteriormente). De esta solución de ácido sulfúrico / ácido bórico del material fibroso, se toma 0,2 mL y se agrega 0,2 ml de agua. A esta mezcla se agrega 1,0 ml de una solución de 0,125 M de ácido bórico en ácido sulfúrico concentrado (E. Merck, según se indicó anteriormente). Luego se continúa el procedimiento según se señaló con anterioridad.) También en este caso, se usa ácido D-glucurónico o su lactona (ambos, por ejemplo, obtenibles en Aldrich) como material de referencia.

Se puede determinar el contenido de aldehído

- determinando el contenido de grupos de ácido urónico antes y después de la oxidación de grupos C(6)-aldehído en grupos C(6)-carboxi (ácidos urónicos) con clorito y peróxido de hidrógeno, y
- restando estos valores.

5.3.) Una alternativa para la determinación del contenido de C(6)-aldehído implica la conversión del material oxi-

45

dado con clorhidrato de hidroxilamina en la oxima. La C(6) oxima presenta una señal distinta en los espectros de ^{13}C NMR.

5.4.) Otra opción para determinar el contenido de aldehído implica el método de la hidroxilamina:

A una muestra de 25 ml de agua que contiene 1 g de fibras que contienen aldehído, se agregó 0,20 g de cloruro de hidroxilamonio (por ejemplo, obtenible en E. Merck, Alemania) lo cual deriva en una disminución gradual del valor de pH. Se calienta la mezcla de reacción por al menos 3 horas a 40° C. Luego se tituló la cantidad de HCl liberado con 0,1 M de NaOH (Titrisol, obtenible en Merck, Alemania) hasta el punto final del pH 3,4 y se volvió a calcular el NaOH consumido en μmol de aldehído/g de fibras.

5.5. Se determina el contenido de grupos aldehído y carboxi superficiales de la siguiente manera:

Se determina el contenido de grupos aldehído y carboxi superficiales mediante valoración de polielectrolito (Wagberg, L., Ödberg, L., Glad-Nordmark, G.: Nord. Pulp. Pap. Res. J. 2, págs. 71-76 (1989)).

Se puede detectar el contenido de grupos carboxi en la superficie de las fibras generado por la oxidación mediante una valoración de polielectrolito, deduciendo el valor de carga de la pulpa de referencia y convirtiendo el valor de carga obtenido de esta forma (en μmol carboxi/g).

Se obtiene el contenido de aldehído superficial:

- 46
- realizando una valoración de polielectrolito del material fibroso que contiene celulosa oxidada para determinar el contenido de grupo carboxilo en la superficie de las fibras,
 - oxidando en forma electiva los aldehídos en grupos carboxilo según se describió anteriormente bajo el ítem 5.1.,
 - efectuando una segunda valoración electrolítica para detectar el contenido de grupos carboxilo adicionalmente formados en la superficie de las fibras, y
 - deduciendo los valores de carga obtenidos en la primera y la segunda valoración electrolítica de entre sí y convirtiendo el valor de carga obtenido de esta manera (en μmol de aldehído/g).

CONDICIONES EXPERIMENTALES:

La pulpa empleada en el experimento era una pulpa kraft blanqueada totalmente libre de cloro (BSWK; GRAPO Celeste, SCA, Östrand, Suecia, número kappa 2.3, blancura 89% ISO). Antes de cualquier tratamiento, se desintegró la pulpa en porciones de 30 g diluidas en 2 litros de agua de acuerdo al método estándar SCAN C18:65 (1964). Las etapas de oxidación con TEMPO y periodato de sodio se realizaron con una concentración de pulpa de 1,5% y a temperatura ambiente (20° C).

Después del primer tratamiento, que puede ser un tratamiento con periodato de sodio, un tratamiento con NaOCl o un tratamiento con 4-OH TEMPO o 4-acetamido-TEMPO, según se explica más adelante, se filtró la pulpa en un embudo de Büchner y

se lavó tres veces con agua desionizada. Se almacenó la pulpa a +7° C antes de cualquier otro uso posterior.

Antes del segundo tratamiento, según se explica más adelante, se desintegró la pulpa de acuerdo al método estándar SCAN C18:65 (1964). Después de este segundo tratamiento que fue una oxidación con periodato de sodio o TEMPO (4-OH- o 4-acetamido-TEMPO), se filtró la pulpa en un embudo de Büchner y se lavó tres veces con agua desionizada.

OXIDACION CON PERIODATO DE SODIO:

Se ajustó la suspensión de pulpa con HCl o NaOH a un pH de 4 a 5. Se agregó periodato de sodio como una solución acuosa (0,24 M) a la suspensión durante agitación constante. La cantidad de periodato de sodio, en base a la pulpa empleada (peso seco), fue de 25, 5 ó 1% en peso, respectivamente. Los tiempos de reacción usados fueron 25, 20 ó 5 horas. La reacción se mantuvo oscura a fin de evitar reacciones secundarias no deseadas. Se detuvo la reacción lavando la pulpa.

OXIDACION CON 4-ACETAMIDO-TEMPO

Se ajustó la suspensión de pulpa con HCl y NaOH a un pH 6 a 8,3. Luego se agrega 4-acetamido-TEMPO como una solución acuosa (concentración de 10 mg/ml) en una cantidad de 1% en peso (consúltese la tabla 1), en base al peso seco de la pulpa. Después de ello, se agrega NaOCl en una cantidad total de 1, 3 ó 5% en peso (según se describe en la tabla 1), en base al peso

42

seco de la pulpa. Después e un tiempo de reacción de 0,5 horas bajo agitación constante, se detiene la reacción lavando la pulpa.

OXIDACION CON 4-OH-TEMPO

Se ajustó la suspensión de pulpa con HCl y NaOH a un pH 4,5. Luego se agrega NaOCl mientras se mantiene el pH. Se agrega 4-OH-TEMPO como sólido a la suspensión de pulpa en una cantidad de 4% en peso (consúltese la tabla 1), en base al peso seco de la pulpa. Después de ello, se agrega gradualmente NaOCl durante los primeros 40 minutos en una cantidad total de 5% en peso (experimento No. E de la tabla 1), en base al peso seco de la pulpa. Después de un tiempo de reacción de 1 hora bajo agitación constante, se detiene la reacción lavando la pulpa. En el experimento No. C de la Tabla 1, no se agregó NaOCl y se detuvo la reacción lavando después de 1 hora.

PULPA DE REFERENCIA O:

No se sometió a tratamiento esta pulpa (pulpa kraft blanqueada totalmente libre de cloro (BSWK; Grapho Celeste, SCA, Östrand, Suecia, número kappa 2.3, blancura 89% ISO) con ningún agente oxidante. Sólo se sometió a un ajuste del pH de las etapas de tratamiento anteriores (1: a pH 8-8,5, con NaOH y HCl; 2: a un pH 5 con NaOH y HCl).

EXPERIMENTO A (COMPARATIVO):

Tratamiento 1: Se agrega periodato de sodio (25% en peso, en base al peso seco de las fibras de pulpa) y se hace reaccionar durante 5 horas a un pH 4-5.

Tratamiento 2: No se agrega agente oxidante, sólo ajuste del pH a un pH 8 - 8,3.

EXPERIMENTO B (COMPARATIVO):

Tratamiento 1: Se agrega periodato de sodio (25% en peso, en base al peso de seco de las fibras de pulpa) y se hace reaccionar durante 25 horas a un pH 4 - 5.

Tratamiento 2: No se agrega agente oxidante, sólo ajuste del pH a un pH 8 - 8,3.

EXPERIMENTO C (COMPARATIVO):

Tratamiento 1: No se agrega agente oxidante, sólo ajuste del pH a un pH 4 - 5.

Tratamiento 2: Ajuste del pH a un pH 8 - 8,3 y oxidación con 4-OH-TEMPO (no se agrega agente oxidante primario).

EXPERIMENTO D (COMPARATIVO):

Tratamiento 1: No se agrega agente oxidante, sólo ajuste del pH a un pH 4 - 5.

Tratamiento 2: Ajuste del pH a un pH 8 - 8,3 y oxidación con 4-acetamido-TEMPO (no se agrega agente oxidante primario).

EXPERIMENTO E (INVENCION):

Tratamiento 1: Oxidación con 4-OH-TEMPO / NaOCl a un pH 4,5.

Tratamiento 2: Se agrega periodato de sodio (25% en peso, en base al peso seco de las fibras de pulpa) y se hace reaccionar durante 20 horas a un pH 4 - 5.

EXPERIMENTO F (INVENCION):

Tratamiento 1: Oxidación con 4-acetamido-TEMPO / NaOCl a un pH 8 - 8,3.

Tratamiento 2: Se agrega periodato de sodio (25% en peso, en base al peso seco de las fibras de pulpa) y se hace reaccionar durante 20 horas a un pH 4 - 5.

EXPERIMENTO G (INVENCION):

Tratamiento 1: Oxidación con 4-acetamido-TEMPO/NaOCl a un pH 8 - 8,3.

Tratamiento 2: Se agrega periodato de sodio (5% en peso, en base al peso seco de las fibras de pulpa) y se hace reaccionar durante 25 horas a un pH 4 - 5.

EXPERIMENTO H (INVENCION):

Tratamiento 1: Oxidación con 4-acetamido-TEMPO/NaOCl a un pH 8 - 8,3.

Tratamiento 2: Se agrega periodato de sodio (1% en peso, en base al peso seco de las fibras de pulpa) y se hace reaccionar durante 25 horas a un pH 4 - 5.

EXPERIMENTO I (INVENCION):

Tratamiento 1: Oxidación con 4-acetamido-TEMPO a un pH 8 - 8,3 con una cantidad más baja (3% en peso) de adición de oxidante primario NaOCl.

Tratamiento 2: Se agrega periodato de sodio (1% en peso, en base al peso seco de las fibras de pulpa) y se hace reaccionar durante 25 horas a un pH 4 - 5.

EXPERIMENTO J (INVENCION):

Tratamiento 1: Oxidación con 4-acetamido-TEMPO a un pH 8 - 8,3 con una cantidad más baja (1% en peso) de adición de oxidante primario NaOCl.

Tratamiento 2: Se agrega periodato de sodio (1% en peso, en base al peso seco de las fibras de pulpa) y se hace reaccionar durante 25 horas a un pH 4 - 5.

Las condiciones experimentales de los experimentos A a J se resumen en la tabla 1.

De la pulpa de referencia 0 y las pulpas oxidadas obtenidas en los experimentos A a J, se formaron láminas de prueba según se describió en la sección "Métodos de prueba". Se evaluaron estas láminas de prueba con respecto a su resistencia

52

a la tracción (en seco), longitud de rotura (en seco), resistencia a la tracción (en húmedo), longitud de rotura (en húmedo) y resistencia a la tracción relativa (en húmedo), parcialmente también con respecto a su contenido de aldehído y carboxi. Los resultados se muestran en las siguientes tablas 2 a 5. Se combinan las propiedades de resistencia y el contenido de aldehído en la tabla 5 para algunas de las pulpas investigadas.

TABLA 1 Condiciones experimentales

No.	Secuencia de tratamiento	NaIO ₄	pH	TEMPO	NaOCl	pH
0* (ref.)	-	-	4-5	-	-	8-8,3
A*	P-25% - 5h	25% - 5 hrs	4-5	-	-	-
B*	P-25% - 25h	25% - 25 hrs	4-5	-	-	-
C*	P ref. / 4-OH	-	4-5	4%	-	4,5
D*	P ref. / AcAm	-	4-5	1%	-	8,-8,3
E	4-OH / P-25% - 20h	25% - 20 hrs	4-5	4%	5%	4,5
F	AcAm / P-25% - 20h	25% - 20 hrs	4-5	1%	5%	8-8,3
G	AcAm / P5% - 25h	5% - 25 hrs	4-5	1%	5%	8,-8,3
H	AcAm / P1% - 25%	1% - 25 hrs	4-5	1%	5%	8-8,3
I	AcAm / P1% - 25h	1% - 25 hrs	4-5	1%	3%	8-8,3
J	AcAm / P1% - 25h	1% - 25 hrs	4-5	1%	1%	8-8,3

* experimentos comparativos

53

4-OH 4-OH-TEMPO

AcAM 4-acetamido TEMPO

P periodato de sodio

TABLA 2 Resultados de los experimentos A a F

Muestra No.	Peso de la lámina (g)	Peso base	grosor	resistencia a la tracción, en seco	Longitud de rotura, en seco	Resistencia a la tracción, en húmedo	Longitud de rotura, en húmedo	Resistencia a la tracción relativa
0	1,4674	73,01	0,19	16,70	1524,9	0,10	9,1	0,6
A*	1,5803	78,62	0,23	16,17	1371,2	4,94	419,0	30,6
B*	1,5512	77,17	0,22	16,04	1385,7	5,28	456,2	32,9
C*	1,4801	73,64	0,17	19,78	1790,7	0,15	13,6	0,8
D*	1,5575	77,49	0,19	21,31	1833,4	0,15	12,9	0,7
E	1,6448	81,83	0,15	58,48	4764,3	23,73	1933,3	40,6
F	1,6136	80,82	0,15	59,47	4905,6	24,39	2011,9	41,0

* Experimento comparativo

TABLA 3 Resultados de los experimentos G a J

Muestra No.	Peso base [g/m²]	Longitud de rotura, en seco	Longitud de rotura, en húmedo	Resistencia a la tracción, en húmedo
0 (ref.)	79,7	1524,9	9,1	0,6
G	80,0	2639,8	770	29,2
H	81,4	2497,5	915,9	36,7
I	80,1	2581,9	927	35,9
J	79,9	2868,0	911,4	31,8

54

TABLA 4 Ácidos carboxílicos y aldehídos creados mediante una técnica de oxidación combinada. Se indica la cantidad total y los ácidos y aldehídos superficiales.

Muestra No.	Secuencia de oxidación	Contenido total de ácidos carboxílicos** μmol COOH/g	Contenido de ácidos carboxílicos superficiales** μmol COOH/g	Contenido total de aldehídos μmol CHO/g	Contenido de aldehídos superficiales μmol CHO/g
Ref	-	0 (51)	0 (3,1)	0	0
A*	P-25% - 5 hrs	20 (71)	0,6 (3,7)	53	45,8
E	4-OH-T/P-25%- 20 hrs	34 (85)	0 (3,1)	267	145,4
F	AcAm - T / P- 25%-20 hrs	115 (166)	4,9 (8)	315	146,7
H	AcAm-T / P1%- 25 hrs	15 (93)	3,7 (6,2)	146	16,1

* experimento comparativo

** contenido de ácido carboxílico = ácidos generados mediante oxidación

() valor indica el valor absoluto en pulpa, es decir, natural

+ ácidos generados mediante oxidación

55

TABLA 5 Aldehídos y ácidos carboxílicos generados mediante una técnica de oxidación combinada de algunas pulpas investigadas y propiedades de resistencia en húmedo y en seco de los papeles de hojas de prueba correspondientes.

Muestra No.	Secuencia de oxidación	Longitud de rotura, en seco	Longitud de rotura, en húmedo	Contenido total de ácidos carboxílicos**	Contenido de ácidos carboxílicos superficiales	Contenido total de aldehídos	Contenido de aldehídos superficiales
Ref	-	1524,9	9,1	0	0	0	0
A*	P-25% - 5 hrs	1371	419,0	20	0,6	53	45,8
E	4-OH-T / P-25%-20 hrs	4764	1933,3	34	0	267	145,4
F	AcAn-T / P-25%-20 hrs	4906	2011,9	115	4,9	315	146,7

**** véase nota de la tabla 4**

En los experimentos de la invención (E - J), se obtuvo una pulpa que presenta funcionalidades de aldehído en las posiciones C2, C3 y C6 de unidades de anhidroglucosa de la cadena celulósica, es decir, un trialdehído. Mediante una oxidación con periodato de sodio, realizada en los experimentos comparativos A y B, se generan aldehídos solamente en las posiciones 2, 3 de la unidad de glucosa celulósica, en tanto que la

oxidación con TEMPO es selectiva para la posición 6-hidroxil de la cadena celulósica y genera inicialmente aldehídos, y en una etapa posterior de la reacción, también grupos ácido carboxílico. La oxidación con 4-OH-TEMPO genera principalmente aldehídos, en tanto que 4-acetamido-TEMPO puede oxidar también los C6-aldehídos ya formados en ácidos C6-carboxílicos en mayor medida. (Los experimentos comparativos C y D son experimentos de referencia para el uso de derivados TEMPO per se, sin oxidantes primarios bajo condiciones en las que no se observa usualmente un desproporcionamiento).

Los resultados de los experimentos con oxidación posterior con TEMPO (4-OH-TEMPO o Acetamido-TEMPO) y periodato de sodio muestran que se puede obtener un nivel muy alto tanto de resistencia en seco como de resistencia en húmedo combinando estas dos técnicas de oxidación. El grado de mejoramiento es sorprendente.

Especialmente el experimento E y F muestran un contenido de aldehído superficial muy alto, que parece ser importante para desarrollar una determinada resistencia a la tracción en húmedo alta.

57

REIVINDICACIONES

1. Polisacárido o material a base de polisacárido **CARACTERIZADO** porque comprende grupos funcionales, donde dichos grupos son grupos aldehído formados en las posiciones C2 y/o C3 como también en la posición C6 de las unidades de anhidroglucosa de la cadena de polisacárido.

2. Polisacárido o material a base de polisacárido de acuerdo a la reivindicación 1, **CARACTERIZADO** porque comprende grupos aldehído formados en las posiciones C2, C3 y C6 de las unidades de anhidroglucosa de la cadena de polisacárido.

3. Polisacárido o material a base de polisacárido de acuerdo a la reivindicación 1 ó 2, **CARACTERIZADO** porque los dos grupos OH secundarios y el grupo OH primario de una unidad de anhidroglucosa de una cadena de carbohidrato que comprende una pluralidad de unidades de azúcar anhidro consecutivas no son oxidados en grupos aldehído, pero se realiza una oxidación parcial.

4. Material a base de polisacárido de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, CARACTERIZADO porque dicho material a base de polisacárido es un material fibroso celulósico cuyos grupos hidroxilo primarios y secundarios de la celulosa son oxidados en grupos aldehído por lo menos en forma parcial mediante oxidación con TEMPO y oxidación con periodato.

5. Polisacárido de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, CARACTERIZADO porque dicho polisacárido es almidón cuyos grupos hidroxilo primarios y secundarios de la cadena de polisacárido son oxidados en grupos aldehído por lo menos en forma parcial mediante oxidación con TEMPO y oxidación con periodato.

6. Papel o material no tejido CARACTERIZADO porque comprende un polisacárido o material a base de polisacárido de acuerdo a una o más de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Papel o material no tejido de acuerdo a la reivindicación 6, CARACTERIZADO porque dicho papel o material no tejido es un papel tissue.

8. Producto CARACTERIZADO porque está hecho con papel o material no tejido de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8.

Título:

Carbohidratos polimericos oxidados y productos elaborados a partir de los mismos.

Vollmacht für Patent- und Warenzeichnungsangelegenheiten, Notariats- und gerichtliche Beglaubigung erforderlich. Privatunterzeichneten besitzend, einen Vermerk des Notars wegen der Firma zu Recht besteht und der (unvollständig) unterschrieben ist. Diese Vollmacht genügt für jede beliebige und-oder nachträgliche Annulla von Patent- und Warenzeichnungsangelegenheiten. Diese nur die deutsch Textausgabe anfallen.

COLOMBIA

Poder General

(1) SCA Hygiene Products GmbH

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

nombra al Dr. ALVARO CASTILLO GRAU y/o Dra. XIMENA BONILLA PEREIRA, y/o Dr. JERONIMO CASTILLO BONILLA, domiciliados en la Calle 93 A No 14 - 17 Oficina 311 en Bogotá, Colombia.

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

Dado y firmado en (4) Mannheim... 17. Dezember 1997

Unterschrift (3) ... (Dr. Gerd Bracht)

GENERAL VOLLMACHT

(1) SCA Hygiene Products GmbH

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

ernennen Dr. ALVARO CASTILLO GRAU, und/oder Dra. XIMENA BONILLA PEREIRA, und/oder Dr. JERONIMO CASTILLO BONILLA wohnhaft in Calle 93 A No 14 - 17, Bogotá, Kolumbien.

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

Gegeben und unterfertigt in (4)

(Hans Muck)

NOTARIAL CERTIFICATE

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

Notary Public



(Dr. Preusche)

76050 also
Kolumbien

9MR 263/89 G3

CERTIFICATE OF CORPORATION

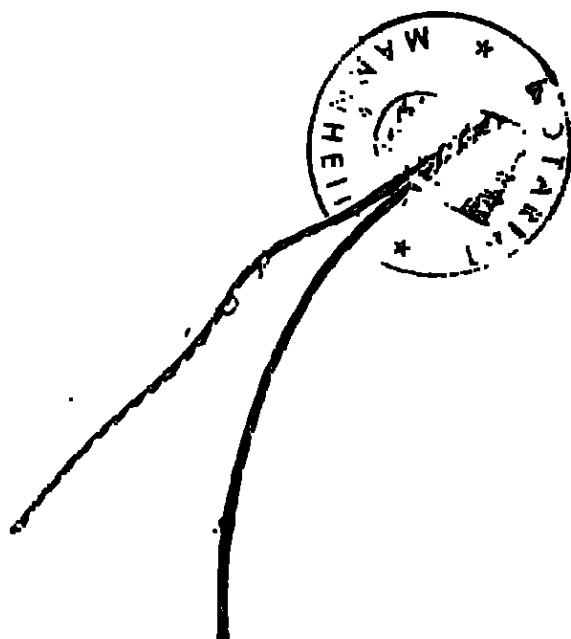
I hereby certify that SCA Hygiene Products GmbH
(Name of Corporation / Legal Entity / Association)
is a corporation/legal entity/association duly organized under the laws of Germany
(Country)
with office at Sandhofer Strasse 176, D-68264 Mannheim, Fed. Rep. of Germany
(Address of Corporation / Legal Entity / Association)
and that Dr. Gerd Brecht / Thomas Wüst ^{are} the Managing Directors
(Name of the Executing Officer) (Position)
of the corporation / legal entity / association and who is duly authorized to sign any documents on behalf of said corporation / legal entity / association.

Signed on this 22th day of January, 19 98

(Notary Public)
(Notary Seal)



Dr. Preusche
Notar



E 910 a/1

Mannheim, 09.02.1999

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



Weber
Präsident des Landgerichts



Wert: DM 5.000,--

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

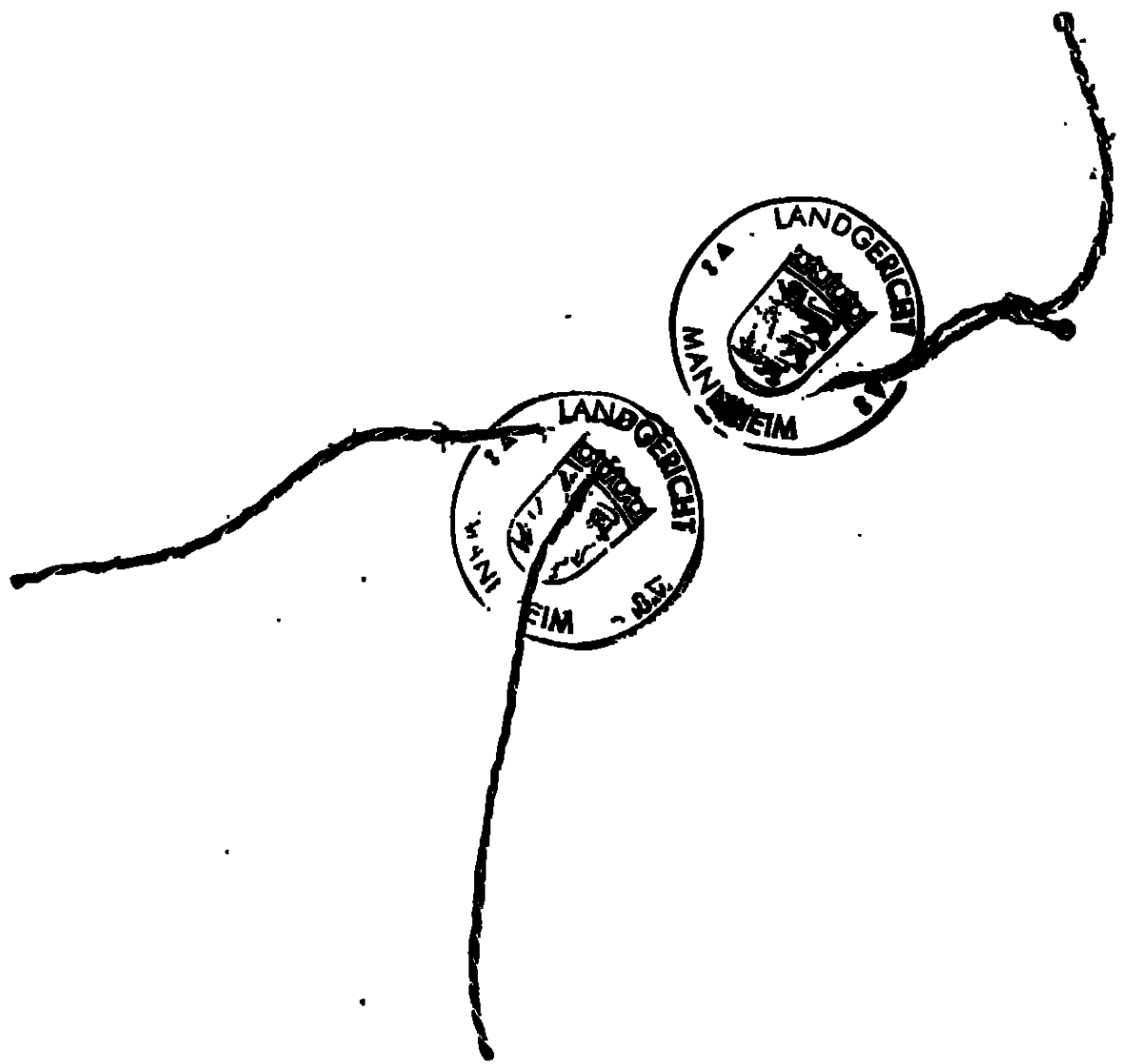
§ 45 KostO = DM 20,--

Mannheim, 09.02.1999

Der Kostenbeamte:



Brumm
Justizoberinspektorin





CONSULAD DE C LOMBIA
KONSULAT VON KOLUMBIEN



65

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

CERTIFICACION No. 055

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

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

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

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


Herbert Hillebrand
Cónsul ad-honorem de Colombia

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

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

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

STUTTGART
MAR 11 1999
03

EX-1510702
27-03-1999 13:20:20 PM
STUTTGART



REPUBLICA DE COLOMBIA

NO SE ASUME
RESPONSABILIDAD DEL TEXTO

99 MAR 1999 11:03

JEFE DE LEGALIZACIONES
SANTAFE DE BOGOTA D.C.

MINISTERIO DE RELACIONES
EXTERIORES

CUYA FIRMA APARECE EN EL
DOCUMENTO DESEMPLEA
LAS FUNCIONES INDICADAS

66/11.909
A-621.15/99
Aspirante a Traductora e
Intérprete Oficial
Resolución No 9913-Minjusticia
ESPINOZA MELINDA E.

LUZ ADRIAGA
TRADUCTORA E INTÉRPRETE OFICIAL
Resolución No. 568 Minjusticia

66

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

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

Dado y firmado en Mannheim el 18 de diciembre de 1998.

Firmas de Dr. Gerd Brecht y Thomas Wüst.

CERTIFICACIÓN NOTARIAL

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

(Firmado) Ilegible, Dr. Preusche

Sello redondo en relieve y superpuesto del Notario de Mannheim.

CERTIFICADO DE CONSTITUCIÓN

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

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

Firmado el 22 de enero de 1999.

(Firmado) Ilegible, Dr. Preusche, Notario Público

Sello redondo en relieve y superpuesto del Notario de Mannheim.

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

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

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

Bogotá, 15 de abril de 1999.

Esperanza Meléndez

ESPERANZA MELENDEZ R.
Traductora e
Intérprete Oficial
C.C. 140.0413-411-411-411

68

TRADUCCION OFICIAL No. 6921

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

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

E 910 a/1

Mannheim, 09 de febrero de 1999

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

Fdo.: firma ilegible

(sello redondo en tinta:)

Weber

Presidente del Tribunal Regional

Tribunal Regional de Mannheim

Valor: DM 5.000,--

Derechos No. 1 a bb del anexo al JJJJVKostO

Art. 45 KostO = DM 20,--

Mannheim, 09 de febrero de 1999

El Oficial de costas:

Fdo.: firma ilegible

Brumm

Inspectora jefe judicial

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

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

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

Santafé de Bogotá, 26 de marzo de 1999

LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA E INTERPRETE OFICIAL
Luz Arriaga de Herber
Resolución No 6.7. Justicia

69

REPÚBLICA DE COLOMBIA
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES

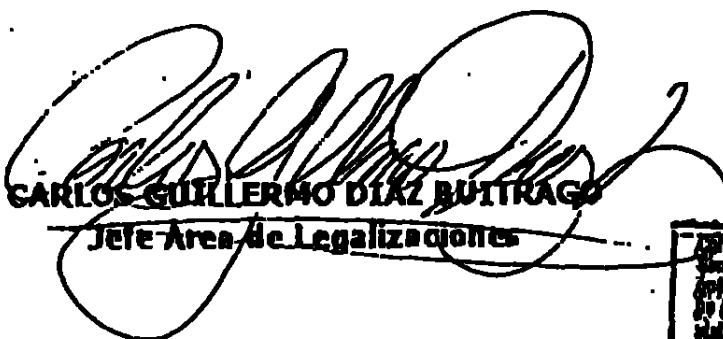
**EL SUSCRITO JEFE DEL AREA DE
LEGALIZACIONES DEL MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES**

CERTIFICA

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

La anterior certificación se expide a solicitud de la interesada quien se identificó con cédula de ciudadanía 26.272.961, 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

Notaría Voluntaria de
Bogotá, D.C., Hecho constar
por esta escritura pública que
se otorga por lo tanto a la
Vida:
01 nov. 1997
María Eugenia Rojas de la
JUSTICIA VEINTISETE

70

**REPUBLICA DE COLOMBIA
MINISTERIO DE RELACIONES EXTERIORES**

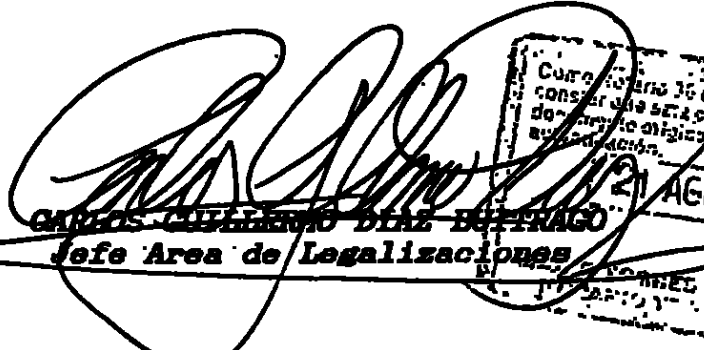
**EL SUSCRITO JEFE DEL AREA DE
LEGALIZACIONES DEL MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES**

CERTIFICA

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

La anterior certificación se expide a solicitud de la interesada, quien se identificó con cédula de ciudadanía 41.715.919 expedida en Bogotá.

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


CARLOS GUILLERMO DÍAZ BUITRAGO
Jefe Area de Legalizaciones

Stamp: SANTAFÉ DE BOGOTÁ, 21 AGO 1997
Cura...
cons...
de...
aut...

71
H

Pedro Castillo Pineda & Asociados

ABOGADOS

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

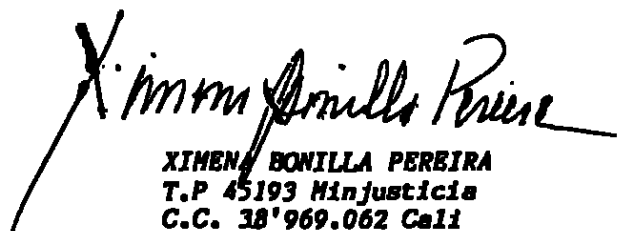
Yo, **XIMENA BONILLA PEREIRA**, abogada titulada e inscrita, identificada como aparece al pie de mi firma, obrando como apoderada de

SCA Hygiene Products GmbH

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

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

Atentamente,


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

Acepto:

DECLARACION DE PRESENTACION PERSONAL
Y RECONOCIMIENTO - B
NOTARIA DIECISIETE DEL CIRCULO DE SANTAFE DE BOGOTA.
EL SUSCRITO NOTIRIO CERTIFICA

que el escrito dirigido SUBSELE. AL. T.O.

Fue presentado PERSONALMENTE POR Ximena Bonilla

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

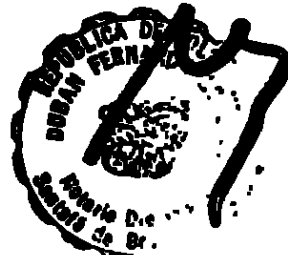
qui en (as) declaró (arón) que su contenido es claro y que
la (s) firma (s) puesta (s) en el (os) (son) Su(s) (n) (s)

Firma y Huella Ximena Bonilla Pereira

Sociedad de Bogotá D.C.

27 OCT 2000


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



72

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00084457 00000000 Folios: 72
Fecha (AMD): 2000-11-07 16:55:11
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 411 PRESENTAC
Dependencia: 2000 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA : 69,308
FECHA : NOVIEMBRE 7 DE 2000

***** CONSIGNACION *****

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

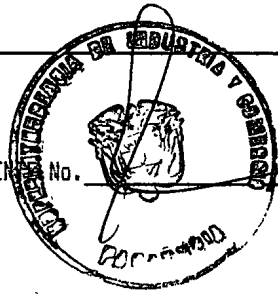
***** CONCEPTO *****

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005-01-01	SOLICITUDES	
1		TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE IN	608,000.00
		TOTAL :	\$ 608,000.00

SON: SEISCIENTOS OCHO MIL PESOS

RESPONSABLE : _____

RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No. _____



REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE

PATENTE DE INVENCION []

MODELO DE UTILIDAD [1]

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

COMPLETA [4]

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

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

COMPLETA []

INCOMPLETA []

Firma Responsabile

Fecha: _____.

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



DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
PRIMER EXAMEN DE FORMA

EXPEDIENTE: 00-84457

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

SI ☐ NO ☒ **NO APLICABLE** ☐ Presentó los poderes necesarios en forma correcta (Decisión 344, art. 14-a).

SI ☒ NO ☐ **NO APLICABLE** ☐ Acreditó, en forma correcta, la existencia y representación de la persona jurídica solicitante (art. 14-c de la Decisión 344; literal g) del art. 4 del Decreto 117/94).

SI ☒ NO ☐ **NO APLICABLE** ☐ Presentó, en forma correcta, el comprobante de pago por la tasa de presentación (art. 13-f de la Decisión 344 y el Decreto 298 del 17 de febrero de 1999)

SI ☐ NO ☐ **EXTEMPORANEAMENTE** ☒ Reivindicó prioridad, de acuerdo con lo previsto en el art. 12 de la Decisión 344.

SI ☐ NO ☒ **NO APLICABLE** ☐ Indicó fuente normativa de reciprocidad (Decisión 344, art. 12; Decreto 117/94, art. 4 literal f).

SI ☐ NO ☒ **NO APLICABLE** ☐ Contiene la copia de la solicitud de la cual reclama prioridad (art. 14-b Decisión 344).

SI ☐ NO ☒ **NO APLICABLE** ☐ Contiene la traducción oficial de las reivindicaciones de la primera solicitud de patente, avalada por el Ministerio de Relaciones Exteriores (arts. 14-c Decisión 344, 4-e) Decreto 117/94, Circular externa número 004 de 1997).

SI ☐ NO ☒ **CUMPLE LOS REQUISITOS JURIDICOS**

OBSERVACIONES Y OTROS: ¹ Con el fin de reconocer personería al abogado que presenta la solicitud, es necesario que se allegue la sustitución del poder, otorgada por quien aparece como apoderado principal. Lo anterior de conformidad con el artículo 66 del Código de Procedimiento Civil.

² Debe aclararse cuál es la fecha real de la solicitud de la cual se reivindica prioridad, debido a que según como aparece en la solicitud, la misma se presenta ante esta Oficina extemporáneamente.

En consecuencia, se conceptúa que esta solicitud:

SI ☐ NO ☒ Se ajusta a los aspectos **FORMALES** indicados en la Decisión 344 y por tanto,

SI ☐ NO ☒ Se recomienda **PUBLICAR** el extracto correspondiente.

Bogotá, D.C., 9 de Noviembre del 2000

EXAMINADOR JURIDICO.
202022

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

Primer EXAMEN DE FORMARadicación no 00 04457Concepto Técnico no 1901 Clasificación Internacional de Patentes 000 B 31/18

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

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

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

Santa Fe de Bogotá, D.C..

00 11 24EXAMINADOR TÉCNICO
Código 202017

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

CONCEPTO TÉCNICO N°

EXPEDIENTE N° 00-84457

IPC: C08B 31/18

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

Presentar el resumen con el objeto y la finalidad.

Las cláusulas 4, 6, 7 y 8 representan claramente la aplicación de la invención y como tal ésta puede ser reclamada pero empleando expresiones indirectas, por ejemplo: "polisacárido o material a base de polisacárido de la cláusula 1 empleado para obtener papel o material no tejido".

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

Anexar las tarjetas de archivo.

Examinador Técnico de Patentes

Código 202017

DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

EXPEDIENTE 00-84457

AUTO 4019

DISPONE

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

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

NOTIFIQUESE Y CUMPLASE

Dado en Bogotá D.C., a los 20 NOV. 2022

EL JEFE DE LA DIVISION DE NUEVAS CREACIONES,


ALIX CARMENZA CESPEDES DE VERGEL

NOTIFICADO POR ESTADO

Bogotá D.C.,



notificado por anotación en estado de esta misma fecha.

VENCIMIENTO NOTIFICACION ESTADO

SOLICITO PRORROGA TERMINO SI _____ NO _____

VENCIMIENTO TERMINO PRORROGA

202022

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