

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO	
Radicacion : 00084457 00000002	Folios: 37
Fecha (AMD): 2001-02-14 12:22:18	
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 444 REPUESTA	
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES	

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

División de Nuevas Creaciones

E. S. D.

Ref: EXPEDIENTE N° 00-084457

Solicitud de Patente a nombre de
SCA HYGINE PRODCUTS GmbH.

Me refiero al concepto técnico No 1981 y al respecto me permito presentar los siguientes documentos:

- 1- El extracto requerido para la publicación
- 2- La tarjeta de archivo temático.
- 3- La tarjeta de archivo de propietarios

En cuanto al resumen de la invención , observo que se encuentra en la cara posterior del memorial de solicitud.

Los solicitantes consideran que la reivindicación 4 no representa la aplicación de la invención sino que se relaciona con la oxidación del material a base de polisacárido.

Adjunto también las nuevas reivindicaciones 6, 7 y 8 redactadas según la recomendación del Examinador.

Por lo que hace relación al examen jurídico , presento la copia certificada de la solicitud alemana No 199 53 589 2 de fecha 8 de noviembre de 1999 oficialmente traducida y copia de la certificación del Ministerio de Relaciones Exteriores sobre la capacidad de la traductora para tal fin.

Por lo que se refiere a las observaciones contenidas en el auto jurídico 4019 del 30 de noviembre del año 2000, manifiesto lo siguiente:

a) Es cierto que el artículo 66 del Código de Procedimiento Civil establece que si en el poder se mencionan varios apoderados se considerará como principal el primero y los demás como sustitutos en su orden.

Esta disposición obviamente es aplicable en cuanto a que los mandatarios sean nombrados indiscriminadamente, esto es, sin que en el mandato se especifique otra cosa por parte de quien lo otorga.

b) El sustanciador no tuvo en cuenta las disposiciones generales que rigen este tipo de contratos, como son las del mandato contempladas en el Código Civil.

En efecto el artículo 2152 del ordenamiento mencionado establece que "Pueden haber uno o más mandantes y uno o más mandatarios".

Por su parte , el artículo 2153 ibidem establece que " Si se constituyen dos o mas mandatarios , y el mandante no ha dividido la gestión , podrán dividirla entre sí los mandatarios; pero si se les ha prohibido obrar separadamente lo que hicieren de ste modo será nulo".

c) Este es precisamente el caso que me ocupa. El poder en cuestión no fue otorgado indistintamente a varios mandatarios o apoderados o en otras palabras no está conferido para un apoderado principal y otros sustitutos.

d) De la lectura cuidadosa del poder se aprecia que fue conferido indistintamente a Alvaro Castillo Grau y/o Ximena Bonilla Pereira y/o Jerónimo Castillo Bonilla.

La aceptación del término y/o s muy clara y jurídicamente reconocida.

Y/o significa éste o aquel, en otras palabras que el mandato puede ser ejercido conjunta o separadamente, como más adelante especificaré .

Pedro Castillo Pineda & Asociados

ABOGADOS

La voluntad del mandante es entonces de una claridad meridiana. Quiso decir, como en efecto lo hizo, siendo esta última por la que optaron los mandatarios, de conformidad con lo prescrito por el artículo 2153 del Código Civil, antes transcurrido.

Como es de conocimiento de ese despacho, las oficinas de abogados emplean en sus poderes diferentes fórmulas para designar a sus apoderados, siendo la mas usual de todas el uso de la partícula "y/o" al momento de escoger una pluralidad de mandatarios. Se debe recordar que la partícula y/o en castellano debe entenderse como referida a ambos o cualquiera de los sujetos, según el caso, sin que se esté haciendo ninguna diferenciación u otorgando prelación alguna.

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

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

Por lo que hace relación al auto jurídico 4018 en cuanto a la sustitución del poder, además de lo expuesto me remito al artículo 2161 del Código Civil, en cuanto dispone que "El mandatario podrá delegar el encargo si no se le ha prohibido;".

La fuente normativa de reciprocidad de la Ley 178 de 1994.

En los términos anteriores doy respuesta al auto Jurídico y en consecuencia pido se ordene la publicación del extracto.

Atentamente,


MARCELA CASTILLO TORRES
T.P 80331 C.S. Judicatura
C.C.39.784.109 Usaquén

RETIRO TARJETAS Y EXTRACTO
DE FOLIOS 82, 83 Y 84.

CONFIRMADO

6- Polisacárido o material a base de polisacárido de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 , empleado para obtener papel o material no tejido.

7- Polisacárido o material a base de polisacárido de acuerdo con la reivindicación 6, empleado para la obtención de papel tissue.

8- Producto hecho con papel o material no tejido de acuerdo con las reivindicaciones 6 y 7.

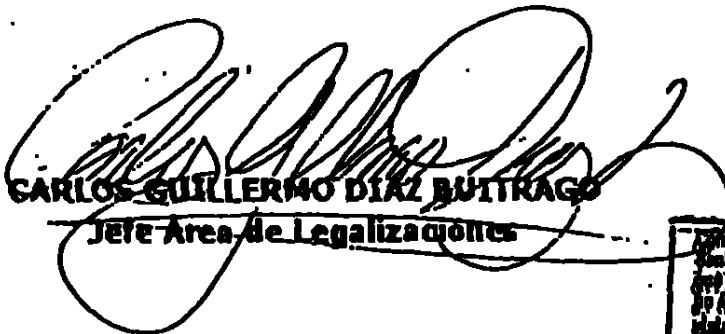
**EL SUSCRITO JEFE DEL AREA DE
LEGALIZACIONES DEL MINISTERIO DE
RELACIONES EXTERIORES**

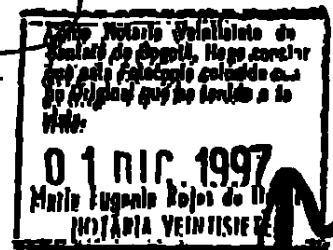
CERTIFICA

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

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

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


CARLOS GUILLERMO DÍAZ BUITRAGO
Jefe Área de Legalizaciones



84 G 96

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

87
848



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 199 53 589.2

Anmeldetag: 8. November 1999

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

Bezeichnung: Oxidierte polymere Kohlenhydrate und daraus hergestellte Produkte

IPC: C 08 B 31/18

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

München, den 13. Oktober 2000
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'H' followed by a horizontal line and a downward curve.

Hoiß

80 168/u6/n1 ✓/in.

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

**Oxidierter polymere Kohlenhydrate und
daraus hergestellte Produkte**

Die Erfindung betrifft oxidierte polymere Kohlenhydrate und daraus hergestellte Produkte. Sie betrifft insbesondere oxidierte cellulosische Faserstoffe und Polysaccharide, wie Stärke.

Der üblicherweise als Zellstoff bezeichnete cellulosische Faserstoff, der gemäß einer erfindungsgemäßen Ausführungsform als Ausgangsmaterial eingesetzt werden kann, wird üblicherweise für die Herstellung von Papier- oder Vliesprodukten verwendet. Er besteht überwiegend aus Pflanzenzellen gewonnener Cellulose, die mehr oder weniger eine Anzahl an Begleitstoffen enthalten kann.

Bei den Begleitsubstanzen kann es sich z.B. um Lignin handeln, das neben Cellulose eine Hauptkomponente in verholzten Pflanzenzellen darstellt.

Bei chemischen Aufschlußprozessen kann das Lignin jedoch annähernd quantitativ gelöst werden, wobei Cellulose und in Abhängigkeit vom Aufschlußprozeß neben Cellulose auch Hemicellulosen zurückbleiben. Cellulose als technisches Produkt, die mittels eines chemischen Aufschlusses aus verholzten Pflanzenteilen gewonnen wird, wird im allgemeinen als Zellstoff bezeichnet. Daneben kommt Cellulose in reinerer Form z.B. in Baumwolle oder Linters vor. Zur Gewinnung der Cellulose ist zumeist lediglich eine Reinigung bzw. die Entfernung von Fetten und Wachsen erforderlich, da diese Pflanzenfasern nahezu kein Lignin enthalten.

Ein Papier aus einem unbehandelten cellulosehaltigen Faserstoff verliert typischerweise 95 % bis 97 % seiner Trockenfestigkeit beim Sättigen mit Wasser, so dass man es normalerweise nicht im angefeuchteten oder nassen Zustand verwenden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Papierprodukte eine Trockenfestigkeit teilweise in Folge von Zwischenfaser-Wasserstoffbindungen entwickeln. Wenn man das Papierprodukt befeuchtet, bricht das Wasser die Wasserstoffbindungen auf und verringert folglich die Festigkeit des Papierprodukts.

Es existieren zwei wichtige, bereits seit längerer Zeit angewandte Techniken zur Erhöhung der Nassfestigkeit von Papierprodukten. Eine Technik verhindert, beispielsweise durch Beschichten des Papierprodukts mit einem wasserabweisenden Material, dass das Wasser die Wasserstoffbindungen erreicht und aufbricht. Die zweite Vorgehensweise besteht darin, das Papierprodukt mit Additiven bzw. Reagenzien zu versehen, die Bildung von Zwischenfaserbindungen fördern.

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

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

Modifizierte Techniken zur Festigkeitssteigerung von Papieren im nassen Zustand werden in den Anmeldungen WO 97/36051, WO 97/36053, WO 97/36037, WO 97/36054 und WO 97/36052 der Procter & Gamble Company gelehrt.

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

WO 97/36053 beschreibt ein Papierprodukt mit temporärer Nassfestigkeit, welches (a) cellulosische Fasern und (b) ein Bindemittel umfasst, das (b-i) ein Polyaldehydpolymer und (b-ii) ein wasserlösliches Polysaccharid mit cis-OH-Gruppen umfasst.

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

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

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

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

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

Da Cellulose trans-ständige OH-Gruppen aufweist, soll der Hemicelluloseanteil von Zellstoffen, die einen hohen Anteil an Hemicellulose aufweisen, oxidiert werden und das Oxidationsprodukt als "Bindemittel" verwendet werden. Hemicellulosen leiten sich von (Poly)sacchariden mit cis-ständigen OH-Gruppen ab (z.B. Galactose, Mannose), die schnell zu Aldehydgruppen oxidiert werden und dann gemäß der Lehre dieses Dokuments (Hemi)acetalbindungen ausbilden können, die das Papierprodukt zusammenhalten.

Neben oxidierten Celluloseprodukten kennt man auch oxidierte Stärke. Beispielsweise offenbart DE-A-197 46 805 eine am C6-Kohlenstoff der Glucoseeinheiten oxidierte Stärke, sowie deren Verwendung als Superabsorber, als Saatgut- und Düngemittelträger, als Bodenverbesserer, als Material in der Galenik oder als Kleb- und Bindemittel. Gemäß US-3 137 588 kann man eine COOH-Gruppen enthaltende Stärke durch Hypochloritoxidation erhalten. Diese ergibt nach Vernetzung mit einem Metall (Zr, Ti) eine wasserunlösliche Beschichtung cellulosischer Gewebe.

Aufgabe der Erfindung ist, die Festigkeit von Kohlenhydratnetzwerken zu verbessern. Gelöst wird diese Aufgabe durch ein polymeres Kohlenhydrat mit funktionellen

Gruppen, wobei es sich bei diesen um Aldehydgruppen handelt, die an den Positionen C2 und/oder C3 und/oder C6 (entsprechend Abb. 1) der Anhydroglucoseeinheiten der cellulosischen Kette ausgebildet sind. Diese Aldehydgruppen werden durch eine vollständige oder teilweise Oxidation der primären und/oder der sekundären Hydroxylgruppen der Anhydroglucoseeinheiten erhalten, so daß ein polymeres Kohlenhydrat entsteht, das auch Trialdehyd-Anhydroglucoseeinheiten besitzen kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind nicht beide sekundären und die primäre OH-Gruppe einer Anhydroglucoseeinheit einer Kohlenhydratkette bestehend aus mehreren aufeinanderfolgenden Anhydrozuckereinheiten zu Aldehydgruppen aufoxidiert sind, sondern daß eine teilweise Oxidierung stattgefunden hat. In einer weiteren Ausführungsform sind teilweise die Polysaccharideinheiten nicht oxidiert. Produkte aus oxidierten Polysacchariden sind einsetzbar z.B. als ein Additiv mit verstärkter Neigung zur Aufnahme von Wasser oder anderen Flüssigkeiten

Gemäß einem Aspekt stellt die Erfindung einen cellulosischen Faserstoff zur Verfügung, dessen primäre und sekundäre Hydroxylgruppen der Cellulose wenigstens zum Teil mittels TEMPO-Oxidation und Periodat-Oxidation zu Aldehydgruppen oxidiert sind. Ein derart oxidierter cellulosischer Faserstoff weist eine verstärkte initiale Naßfestigkeit auf.

Üblicherweise besitzen cellulosische Faserstoffe keine initiale Naßfestigkeit. Diese Eigenschaft kann durch eine selektive Oxidation des cellulosischen Faserstoffs aufgrund der Einführung von Aldehydgruppen ohne wesentliche Spaltung der Kohlenhydratkette erreicht werden. Auf diese Art modifizierte Zellstoffe weisen eine initiale Naßfestigkeit auf.

93
90

Besonders geeignet für die Oxidation geeignet sind Polymer die wie Cellulose aus β -1-4 glycosidisch gebundenen Anhydroglucoseeinheiten bestehen oder Polymere die überwiegend aus α -1-4 glycosidisch gebundenen Anhydroglucoseeinheiten bestehen. In der Regel werden β -1-4-Polyglycoside die aus Anhydroglucoseeinheiten bestehen als Cellulose bezeichnet, während α -1-4 Polyglycoside, die aus Anhydroglucoseeinheiten bestehen als Stärke bezeichnet werden. Diese unterscheiden sich wenigstens in dem Verhalten, sich in wäßrigen Lösungen zu lösen. Während Cellulose in der Regel nicht wasserlöslich ist, kann Stärke abhängig vom Molekulargewicht in wäßrigen Lösungen gelöst werden.

Gemäß einem weiteren Aspekt wird ein Polysaccharid, insbesondere Stärke, zur Verfügung gestellt, dessen primäre und sekundäre Hydroxylgruppen wenigstens teilweise zu Aldehydgruppen oxidiert sind. Derartige Oxidationen können auf verschiedene Weise erreicht werden, insbesondere mittels "TEMPO-Oxidation" an Position C6 und Periodat-Oxidation ("Periodatspaltung") an C2/C3.

Besonders bei der Oxidierung von Stärke kann es von Vorteil sein, nur einen bestimmten Teil der Anhydroglucoseeinheiten sowohl an der primären als auch an den sekundären alkoholischen Gruppen zu oxidieren.

Dabei kann es sich wie in der Abbildung 2 um einen Trialdehyd handeln, die Erfindung schließt jedoch mit ein, daß die Hydroxymethylgruppe (C6 der Anhydroglucoseeinheit) zu einer Carboxylgruppe aufoxidiert wird wie dies in der Abbildung 3 dargestellt ist. Daneben umfaßt die Erfindung ferner, daß sowohl an der primären alkoholischen Gruppe eine Carboxylgruppe gebildet worden ist.

Die Bildung einzelner Carboxylgruppen am C2 oder C3 kann bei Stärke vorteilhaft sein, da im alkalischen Medium eine sogenannte β -Eliminierungsreaktion auftritt, die zu einer Spaltung der Anhydroglucoseeinheit führt. Verbunden ist damit

die Herabsetzung des Polymerisationsgrades und eine leichtere Löslichkeit in wäßrigen Lösungsmitteln.

Abbildung 1:

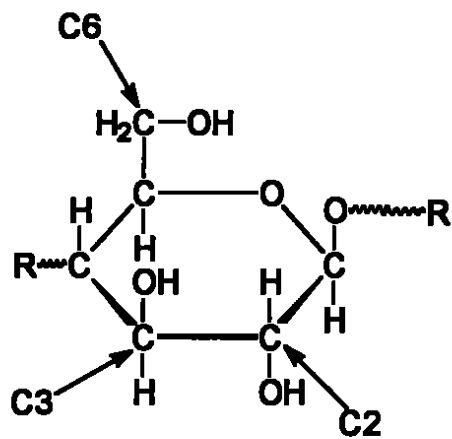


Abbildung 2:

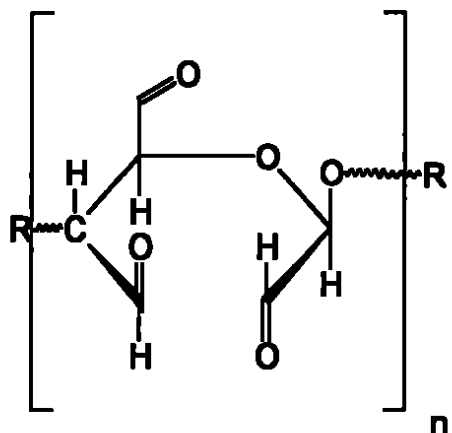
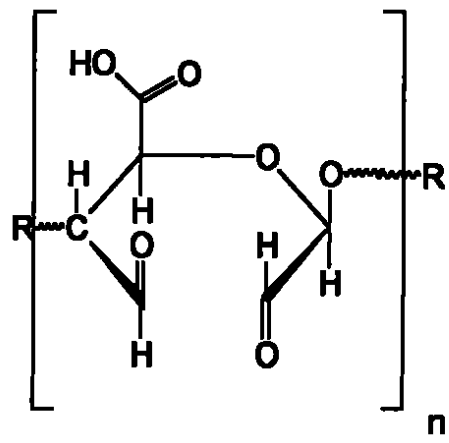


Abbildung 3:



Beispiel

Durchführung der Oxidation:

Die Oxidation wird in der Weise durchgeführt, daß zunächst Hydroxylgruppen der allgemeinen Art H_2R-OH mit einem als Mediator wirkenden Additiv selektiv zu Aldehydgruppen aufoxidiert werden. Bei dem Mediator handelt es sich bevorzugt um ein Ditertiäralkylnitroxyl, wie 2,2,6,6,-Tetramethyl-Piperidin-N-Oxid (TEMPO). Vorzugsweise sollte 4-OH-TEMPO oder ein anderes TEMPO-Derivat eingesetzt werden, das entweder allein oder in Kombination mit einem Oxidationsmittel mit dem Polysaccharid bei dem es sich um Cellulose oder auch Stärke handeln kann zur Reaktion gebracht wird.

Die bevorzugte (ausschließlich) Bildung von Aldehydgruppen kann hierbei durch den pH-Wert bei dem die Oxidation durchgeführt wird und dem Einsatz von 4-OH-TEMPO beeinflusst werden. Im allgemeinen wird die Oxidation von cellulosischen Faserstoffen in einer wäßrigen Suspension, also in heterogener Phase, durchgeführt. Dabei wird ein pH von < 9

vorzugsweise von 7-1 eingestellt. So kommt es vor allem im sauren pH-Bereich bei der Verwendung von 4-OH-TEMPO zur Bildung von Aldehydgruppen, ohne daß im wesentlichen Ausmaß Carboxylgruppen gebildet werden.

Im allgemeinen ist für die Oxidation der Zusatz eines Oxidationsmittels notwendig. Hierbei können Natrium- oder Kaliumhypochlorit eingesetzt werden aber auch andere Oxidationsmittel wie z.B. organische bzw. Anorganische Persäuren wie z.B. Peressigsäure oder Salze von Persäuren wie z.B. Perborate.

TEMPO bzw. 4-Acetamino-TEMPO ist in der Lage, unter sauren Bedingungen in ein Oxoammonium-Ion und ein Hydroxylamin zu disproportionieren. Es ist daher ebenfalls möglich TEMPO, bzw. 4-Acetamino-TEMPO oder ein anderes TEMPO-Derivat allein ohne Oxidationsmittel einzusetzen. Um das Gleichgewicht zwischen Disproportionierung und Synproportionierung weiter auf die Seite der Disproportionierung zu verschieben ist es besonders vorteilhaft, die Reaktion bei einem pH-Bereich $< \text{pH } 3$ durchzuführen.

Besonders geeignet für die Oxidation ist hierbei 4-Hydroxy-TEMPO. Die eingesetzte Menge an 4-Hydroxy-TEMPO variiert hierbei zwischen 150-0,05% bezogen auf das Polysaccharid. Das 4-Hydroxy-TEMPO sollte in einem molaren Verhältnis von 2:1 zugesetzt werden wenn kein weiteres Oxidationsmittel zugesetzt wird, um eine vollständige Oxidation der primären alkoholischen Gruppe zu erreichen.

Daneben kann aber auch 2-Acetamino-TEMPO in gleichen molaren Mengen ohne weiteres Oxidationsmittel zur Oxidation der primären alkoholischen Gruppe eingesetzt werden.

Alternativ wird zusätzlich zum TEMPO-Derivat ein Oxidationsmittel zugesetzt. Bei dem Oxidationsmittel kann es sich um Natrium- oder Kaliumhypochlorit bzw. um die hypochloride Säure handeln. Daneben können aber chlorfreie,

99
94 18

sauerstoffhaltige Oxidationsmittel verwendet werden wie z.B. Ozon oder Peressigsäure, wobei es sich bei der Peressigsäure um sogenannte Gleichgewichtsperessigsäure handeln kann, die ein Gleichgewicht aus Wasserstoffperoxid und Peressigsäure darstellt, vorzugsweise wird destillierte Peressigsäure eingesetzt, die nur geringe Mengen an freiem Wasserstoffperoxid enthält. Bei der Oxidation mit Peressigsäure ist es ebenfalls vorteilhaft ein wasserlösliches Bromid, so z.B. Natriumbromid oder auch Bromessigsäure zuzusetzen. Es soll jedoch nicht ausgeschlossen sein die Oxidation ohne den Einsatz von Brom durchzuführen.

Es ist ebenfalls möglich anorganische Salze wie z.B. Perborate als Oxidationsmittel zuzusetzen.

Die Oxidationsreaktion wird in der Weise durchgeführt, daß die wäßrige Suspension aus Cellulose zunächst auf eine Konsistenz von 20-0,1%, vorzugsweise von 10-0,1% eingestellt wird. Der saure pH-Bereich wird durch Zugabe von Salzsäure (HCl), Schwefelsäure (H₂SO₄), Phosphorsäure (H₃PO₄), Salpetersäure (HNO₃) oder Essigsäure (CH₃COOH) eingestellt. Bei chlorfreien Varianten wird vorzugsweise auf die Verwendung von Salzsäure verzichtet.

Anschließend kann das N-Oxid zugegeben werden. Hierbei ist es unerheblich ob das N-Oxid zuvor gelöst wird und dann in die wäßrige Suspension eingemischt wird oder ob es als Feststoff zugesetzt wird. Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit von 4-Hydroxy-2,2,6,6,-Tetramethyl-Piperidin-Oxid kann auch bei hoher Faserstoff es auch bei überstöchiometrischem Einsatz eine vollständige Lösung gegeben.

Nach der Reaktion von cellulosischem Faserstoff wird dieser gewaschen oder in sonstiger Weise gereinigt, so daß eine quantitative Entfernung der eingesetzten Chemikalien gegeben ist.

Daran schließt sich die Oxidation der sekundären alkoholischen Gruppen an, wobei Natrium-Periodat als Oxidationsmittel eingesetzt wird. Es soll jedoch nicht ausgeschlossen sein, daß der Zellstoff oder ein anderes Polysaccharid zunächst mit Periodat oxidiert wird und anschließend die TEMPO-Oxidation ausgeführt wird.

Abhängig von der Anzahl der sekundären alkoholischen Gruppen, die an dem Polymer in Aldehydgruppen überführt werden, ist der Einsatz verschieden großer Mengen an Natriumperiodat notwendig. Für eine vollständige Oxidation aller sekundären alkoholischen Gruppen ist ein stöchiometrisches Verhältnis von Periodat zu sekundären-OH-Gruppen von 2:1 notwendig.

Die Reaktion wird bei einem pH-Wert von < 7 durchgeführt, vorteilhaft ist die Verwendung eines pH-Bereichs von 3-5. Das Periodat wird nachdem der pH-Wert eingestellt ist in dem in wäßriger Lösung suspendierten Faserstoff gelöst und unter Rühren mit dem Faserstoff zur Reaktion gebracht. Die Reaktionszeit kann sich dabei zwischen wenigen Minuten und mehreren Tagen bewegen. Für die Reaktion kann eine Temperatur zwischen 1 und 50°C gewählt werden, üblicherweise kann die Oxidation bei Raumtemperatur erfolgen.

Nach der Reaktion werden die Chemikalien mit Wasser aus dem cellulosischen Faserstoff ausgewaschen.

Ein sowohl an den primären als auch an den sekundären alkoholischen Gruppen oxidiertes Polysaccharid zeigt Vorteile im Gegensatz zu nicht oxidiertem Produkt.

Bei der Oxidation von Zellstoffen wird durch Einführung von Aldehydgruppen an den Positionen C2, C3 und C6 der Anhydroglucoseeinheiten eine höhere initiale Naßfestigkeit erreicht als dies bei der alleinigen Oxidation der Position C6 (TEMPO-Oxidation) oder alternativ der beiden OH-Gruppen am C2 und C3 (Periodat-Oxidation) allein erreicht werden kann.

PATENTANSPRÜCHE

1. Polysaccharid mit funktionellen Gruppen, wobei es sich bei diesen um Aldehydgruppen handelt, die an den Positionen C2 und/oder C3 und/oder C6 der Anhydroglucoseeinheiten der cellulosischen Kette ausgebildet sind.
2. Polysaccharid nach Anspruch 1, wobei nicht beide sekundären und die primäre OH-Gruppe einer Anhydroglucoseeinheit einer Kohlenhydratkette bestehend aus mehreren aufeinanderfolgenden Anhydrozuckereinheiten zu Aldehydgruppen aufoxidiert sind, sondern daß eine teilweise Oxidierung stattgefunden hat.
3. Polysaccharid nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polysaccharid ein cellulosischen Faserstoff ist, dessen primäre und sekundäre Hydroxylgruppen der Cellulose wenigstens zum Teil mittels TEMPO-Oxidation und Periodat-Oxidation zu Aldehydgruppen oxidiert sind.
4. Polysaccharid nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polysaccharid Stärke ist, dessen primäre und sekundäre Hydroxylgruppen der Cellulose wenigstens zum Teil mittels TEMPO-Oxidation und Periodat-Oxidation zu Aldehydgruppen oxidiert sind.
5. Papier oder Nonwoven, das ein Polysaccharid gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1-4 umfasst.
6. Papier oder Nonwoven gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Tissuepapier ist.
7. Papier- oder Nonwoven gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass es eine relative Nassfestigkeit von mehr als 10 % aufweist.

99
96

100
97²

TRADUCCION OFICIAL NO. 8042

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

REPÚBLICA FEDERAL DE ALEMANIA

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

Expediente: 199 53 589.2

Fecha de Solicitud: 8 de noviembre de 1999

**Solicitante/
Propietario:** SCA Hygiene Products GMBH, Mannheim/DE

Denominación: Carbohidratos Polímeros Oxidados y
Productos Fabricados a Partir de los
Mismos

IPC: C 08 B 31/18

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

Munich, 13 de octubre 2000
Oficina Alemana de Marcas y Patentes
El Presidente
Fdo.: firma ilegible
HoiB

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

[Firma manuscrita]

101
98 23

80 168/u6/n1

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

**Carbohidratos Polímeros Oxidados y Productos Fabricados a
Partir de los Mismos**

La invención se refiere a carbohidratos polímeros oxidados y productos fabricados a partir de los mismos. Tiene que ver en especial con sustancias fibrosas celulósicas oxidadas y polisacáridos, como el almidón.

La sustancia fibrosa celulósica designada tradicionalmente como celulosa, que puede emplearse según una incorporación de acuerdo con la invención, se utiliza habitualmente para la fabricación de productos de papel o aglomerados filamentosos. Está compuesto principalmente por celulosa obtenida de células vegetales, que puede contener más o menos un número de materiales concomitantes.

En el caso de las sustancias concomitantes puede tratarse por ejemplo de lignina, que junto con la celulosa representa un componente principal en las células vegetales lignificadas. En procesos químicos de desintegración sin embargo la lignina puede disolverse casi cuantitativamente, tras lo cual queda celulosa como residuo y, dependiendo del proceso de desintegración, junto con la celulosa se presentan también

Paul

hemicelulosas en forma residual. La celulosa como producto técnico, que se obtiene de partes leñosas de las plantas, se designa por lo general como pasta de madera. Además, la celulosa se presenta en forma más pura, por ejemplo en algodón o pelusas de algodón. La mayoría de las veces, para la obtención de la celulosa sólo es necesaria una limpieza, o bien, la remoción de grasas y ceras, ya que estas fibras vegetales casi no tienen lignina.

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

Para aumentar la resistencia en húmedo de los productos de papel existen dos técnicas importantes, empleadas desde hace ya bastante tiempo. Por ejemplo, mediante recubrimiento del producto de papel con un material hidrófobo, una técnica impide que el agua alcance los enlaces de hidrógeno y los rompa. El segundo procedimiento consiste en proveer al producto de papel con aditivos, o bien, reactivos, que favorecen la formación de enlaces entre las fibras.

Para aumentar la resistencia en húmedo de acuerdo con la primera técnica se emplean poli(etileniminas), resinas de

103
100 24

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

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

Técnicas modificadas para aumentar la resistencia de papeles en estado húmedo se enseñan en las solicitudes WO 97/36051, WO 97/36053, WO 97/36037, WO 97/36054 y WO 97/ 36052 de Procter & Gamble Company.

WO 97/36051 describe productos de papel de resistencia temporal en húmedo, que se obtienen mediante enlace de un polímero polihidroxí (por ejemplo, celulosa) con ácido alquenocarbónico 1,2-bisustituido, disociación oxidativa del doble enlace del ácido alquenocarbónico en funciones aldehído

10175

y reticulación de los grupos hidroxí del polímero polihidroxí con las funciones aldehído.

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

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

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

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

(a) comprende fibras celulósicas con grupos aldehído libres, provenientes de fibras celulósicas, que incluyen un polisacárido (preferiblemente galactosa y/o manosa), en el

105
102 26

cual los grupos OH de por lo menos una parte de las unidades repetitivas son grupos OH cis-permanentes, en combinación con

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

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

Aparte de los productos de celulosas oxidados se conoce también el almidón oxidado. Por ejemplo, DE-A-197 46 805 revela un almidón oxidado en el carbono C6 de las unidades de glucosa, así como su empleo como ultra absorbente, como vehículo de semillas y fertilizantes, como estabilizador de suelos, como material en la galénica o como pegante y aglutinante. Según US-3 137 588 se puede obtener mediante oxidación con hipoclorito un almidón que contenga grupos COOH. Éste da luego de la reticulación con un metal (Zr, Ti) un recubrimiento insoluble en agua de tejidos celulósicos.

Objeto de la invención es mejorar la resistencia de estructuras de carbohidratos. Este problema se resuelve mediante un carbohidrato polímero con grupos funcionales,

103 ~~106~~ 2*

Según un aspecto, la invención pone a disposición un material fibroso celulósico, cuyos grupos hidroxílicos primarios y secundarios de la celulosa se oxidan por lo menos en parte mediante oxidación TEMPO y oxidación con peryodato en grupos aldehído. Un material fibroso celulósico oxidado en tal forma exhibe una resistencia inicial en húmedo reforzada.

199 53 589.2

104 107
28

aldehído sin disociación esencial de la cadena de carbohidratos. De este modo celulosas modificadas exhiben una resistencia inicial en húmedo.

Especialmente aptos para la oxidación son polímeros que como la celulosa de unidades de anhidroglucosa unida con β -1-4-glicósido o polímeros conformados principalmente por unidades de anhidroglucosa unidas con α -1-4-glicósido. Por lo general β -1-4-poliglicósidos, que constan de unidades de anhidroglucosa, se designan como celulosa, mientras que los α -1-4-poliglicósidos, que constan de unidades de anhidroglucosa, se designan como almidón. Éstos se diferencian por lo menos en el comportamiento de diluirse en soluciones acuosas. Mientras la celulosa por lo general no es soluble en agua, el almidón puede disolverse en soluciones acuosas, dependiendo del peso molecular.

Según un aspecto más, se pone a disposición un polisacárido, en especial almidón, cuyos grupos hidroxílicos primarios y secundarios se oxidan por lo menos parcialmente en grupos aldehído. Tales oxidaciones se pueden conseguir en diferente forma, en particular por medio de "oxidación TEMPO" en la posición C6 y oxidación con peryodato ("disociación con peryodato") en C2/C3.

Especialmente en la oxidación del almidón puede ser útil oxidar tan sólo una parte determinada de las unidades de anhidroglucosa tanto en los grupos alcohol primarios como también en los secundarios.

. . En este caso, como en la Figura 2, se puede tratar de un
 . trialdehído; no obstante, la invención incluye también que el
 . grupo hidroximetilo (C6 de la unidad de anhidroglucosa) se
 . oxide en un grupo carboxílico, tal como se presenta en la
 Figura 3. Además, la invención comprende que también en el
 grupo alcohol primario se haya formado un grupo carboxílico.

La formación de grupos carboxílicos individuales en C2 ó C3 en el caso del almidón puede ser de utilidad, ya que en el medio alcalino se presenta una llamada reacción de eliminación β , que tiene como resultado la disociación de la unidad de anhidroglucosa. Asociada as ella se encuentra la disminución del grado de polimerización y una solubilidad más fácil en disolventes acuosos.

Figura 1

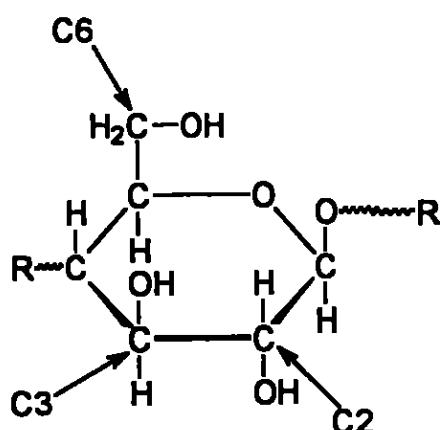


Figura 2

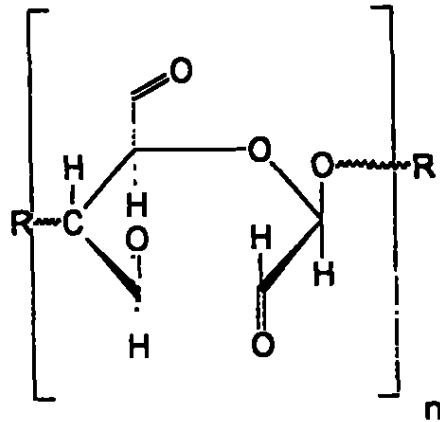
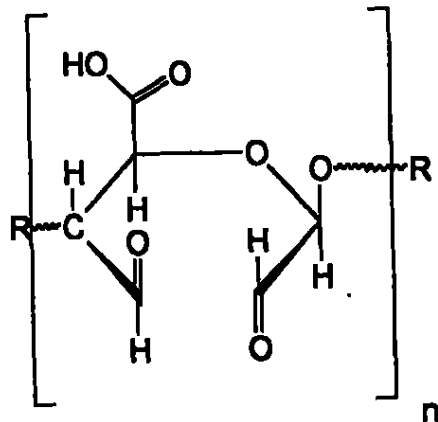


Figura 3



Ejemplo

Ejecución de la Oxidación:

La oxidación se lleva a cabo en forma que primero se oxiden los grupos hidroxilo del tipo general H_2R-OH , con un aditivo que actúe como mediador, selectivamente en grupos aldehído. En el caso del mediador se trata preferiblemente de un alquilonitrilo dterciario, como 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-óxido (TEMPO). Preferiblemente se debería emplear 4-OH-TEMPO u otro derivado TEMPO que se hace reaccionar solo o en combinación con un agente oxidante con el polisacárido, en el cual se puede tratar de una celulosa o también almidón.

Se puede influir en la formación preferida (exclusivamente) de grupos aldehído en este caso mediante el valor pH, al cual se lleva a cabo la oxidación, y el empleo de 4-OH-TEMPO. Por lo general la oxidación de sustancias fibrosas celulósicas se realiza en una suspensión acuosa, también en fase heterógena. En este caso se ajusta un pH de < 9 , preferiblemente de 7-1. Se llega así, principalmente en el rango de pH ácido con el empleo de 4-OH-TEMPO, a la formación de grupos aldehído, sin que se formen en medida esencial grupos carboxílicos.

En general para la oxidación es necesaria la adición de un agente oxidante. En este caso se pueden emplear hipoclorito de sodio o potasio, aunque también otros agentes oxidantes,

como por ejemplo perácidos orgánicos, o bien, anorgánicos, como por ejemplo perácido o sales de perácidos como por ejemplo, perboratos.

TEMPO, o bien, 4-acetamino-TEMPO está en capacidad de dismutarse bajo condiciones ácidas en un ión de oxoamonio y una hidroxilamina. En consecuencia también es posible emplear TEMPO, o bien, 4-acetamino-TEMPO u otro derivado TEMPO solo sin agente oxidante. Con el fin de desplazar el equilibrio entre bi-mutación y co-mutación más hacia el lado de la bi-mutación es especialmente útil llevar a cabo la reacción con un rango de pH < pH 3.

Especialmente adecuado para la oxidación es en este caso 4-hidroxi-TEMPO. La cantidad empleada de 4-hidroxi-TEMPO varía en este caso entre 150 - 0,05% referida al polisacárido. El 4-hidroxi-TEMPO debería agregarse en una relación molar de 2:1 y, si no se adiciona ningún otro agente oxidante, con el fin de lograr una oxidación total del grupo alcohol primario.

Adicionalmente, para la oxidación del grupo alcohol primario sin embargo puede emplearse también 2-acetamino-TEMPO en iguales cantidades molares sin otro agente oxidante.

Alternativamente, adicional al derivado TEMPO, se agrega un agente oxidante. En el caso del agente oxidante se puede tratar de hipoclorito de sodio o de potasio, o bien, de ácido hipocloruro. Aparte de ellos pueden utilizarse también agentes oxidantes libres de cloro, con contenido de oxígeno, como por ejemplo ozono o perácido, pudiéndose tratar, en el

caso de perácido, del denominado ácido peracético de equilibrio, que exhibe un equilibrio de peróxido de hidrógeno y perácido; preferiblemente se usa perácido destilado, que únicamente contiene pocas cantidades en peróxido de hidrógeno libre. En la oxidación con perácido es igualmente útil agregar un bromuro soluble en agua, por ejemplo un bromuro de sodio o también un ácido acético de bromo. Sin embargo no debe excluirse la oxidación sin el empleo de bromo. Del mismo modo es posible agregar como agentes oxidantes sales anorgánicas, como por ejemplo perboratos.

La reacción de oxidación se realiza de tal manera que la suspensión acuosa de celulosa se ajuste primero a una consistencia de 20-0,1%, preferiblemente de 10-0,1%. El rango ácido de pH se ajusta mediante la adición de ácido clórico (HCl), ácido sulfúrico (H₂SO₄), ácido fosfórico (H₃PO₄), ácido nítrico (HNO₃) o ácido acético (CH₃COOH). En las variantes libres de cloro se prescinde preferiblemente del empleo de ácido clorhídrico.

A continuación puede agregarse el N-óxido. En este caso carece de importancia si el N-óxido se disuelve previamente y luego se mezcla en la suspensión acuosa o se agrega como sólido. Debido a la excelente solubilidad en agua del 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-óxido puede dar una solución completa incluso con un empleo más que estequiométrico.

Luego de la reacción del material fibroso celulósico éste se lava o se depura en cualquier otra forma, de manera que se

produzca una remoción cuantitativa de los productos químicos utilizados. A ello se añade la oxidación de los grupos alcohol secundarios, empleándose peryodato de sodio como agente oxidante. No obstante, no se debe excluir que la celulosa u otro polisacárido se oxide primero con peryodato y, a continuación, se lleve a cabo la oxidación con TEMPO. Dependiendo del número de grupos alcohol secundarios, que en el polímero se transforman en grupos aldehído, es necesario el empleo de cantidades diferentes de peryodato de sodio. Para una completa oxidación de todos los grupos alcohol secundarios se requiere una relación estequiométrica de peryodato a grupos OH secundarios de 2:1.

La reacción se lleva a cabo con un valor pH de < 7 ; es ventajosa la utilización de un rango pH de 3 - 5. Una vez ajustado el valor pH el peryodato se disuelve en el material fibroso suspendido en la solución acuosa y se hace reaccionar con el material fibroso bajo agitación. En este caso el tiempo de reacción puede oscilar entre pocos minutos y varios días. Para la reacción se puede elegir una temperatura entre 1 y 50° C; habitualmente la oxidación puede realizarse a temperatura ambiente. Luego de la reacción los productos químicos se extraen con agua del material fibroso celulósico.

Un polisacárido oxidado tanto en los grupos alcohol primarios como secundarios muestra ventajas en comparación con un producto no oxidado.

En la oxidación de celulosas, mediante la introducción de grupos aldehído en las posiciones C2, C3 y C6 de las unidades

111 #
25

de anhidroglucosa, se logra una resistencia húmeda inicial mayor de lo que puede conseguirse con la sola oxidación de la posición C6 (oxidación Tempo) o, alternativamente, de los dos grupos OH en C2 y C3 (oxidación con peryodato) solamente.

REIVINDICACIONES

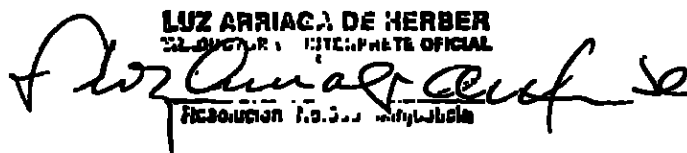
1. Polisacárido con grupos funcionales, tratándose en éstos de grupos aldehído, que se forman en las posiciones C2 y/o C3 y/o C6 de las unidades de anhidroglucosa de la cadena celulósica.
2. Polisacárido según reivindicación 1, en donde los dos grupos secundarios y el grupo OH primario de una unidad de anhidroglucosa de una cadena de carbohidratos, conformada por varias unidades consecutivas de azúcar anhidro, no se oxidan en grupos aldehído, sino que ha tenido lugar una oxidación parcial.
3. Polisacárido según reivindicación 1 ó 2, en donde el polisacárido es una sustancia fibrosa celulósica, cuyos grupos hidroxilo primarios y secundarios de la celulosa se oxidan por lo menos en grupos aldehído por medio de oxidación TEMPO y oxidación con peryodato.
4. Polisacárido según reivindicación 1 ó 2, en donde el polisacárido es almidón, cuyos grupos hidroxilo primarios y secundarios de la celulosa se oxidan por lo menos en grupos aldehído por medio de oxidación TEMPO y oxidación con peryodato.
5. Papel o nonwoven (tela no tejida), que comprende un polisacárido según una o varias de las reivindicaciones 1 - 4.

6. Papel o nonwoven (tela no tejida) según reivindicación 5, caracterizado por que es un papel tisú.

7. Papel o nonwoven (tela no tejida) según reivindicación 6, caracterizado por que exhibe una resistencia relativa en húmedo superior al 10%.

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

Bogotá, 27 de noviembre 2000.


LUZ ARRIAGA DE HERBER
TRADUCTORA Y INTERPRETE OFICIAL
Resolución No. 322 de 1997