

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 741**

51 Int. Cl.:

C08B 31/00 (2006.01)

C08L 3/00 (2006.01)

D01F 8/00 (2006.01)

D01F 9/00 (2006.01)

D04H 1/58 (2006.01)

B32B 5/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05741900 .4**

96 Fecha de presentación: **29.04.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1751193**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54

Título: **ESTRUCTURAS POLIMÉRICAS Y MÉTODO PARA FABRICAR LAS MISMAS.**

30

Prioridad:
29.04.2004 US 834504

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.12.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.12.2011

73

Titular/es:
The Procter and Gamble Company
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202

72

Inventor/es:
CABELL, David, William;
LOEBKER, David, Warren y
TROKHAN, Paul, Dennis

74

Agente: **de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 370 741 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Estructuras poliméricas y método para fabricar las mismas

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a estructuras poliméricas que comprenden una composición de polímero hidroxilado procesado no de tipo PVOH que comprende un polímero hidroxilado, estructuras fibrosas que comprenden tales estructuras poliméricas y métodos para fabricarlas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 En años recientes, los formuladores de estructuras fibrosas han intentado abandonar las fibras celulósicas basadas en madera y pasar a las fibras poliméricas. Las estructuras fibrosas que contienen fibra polimérica son conocidas en la técnica. Ver, por ejemplo, EP-1 217 106 A1.

En US-1.247.474 se describen filamentos y fibras amilósicas. Los filamentos y fibras amilósicas se preparan formando en primer lugar una mezcla física de sólidos amilósicos y agua, sometiendo la mezcla a una temperatura elevada, y extruyendo la masa obtenida.

- 15 En EP-1217106 se describe una estructura flexible fabricada con una pluralidad de filamentos de almidón, que comprende al menos dos regiones en las que la propiedad intensiva común, es decir los valores de densidad, peso por unidad de superficie, elevación, opacidad, frecuencia de cresponado en una región son diferentes de los valores de la propiedad intensiva común en una segunda región. Esto se consigue depositando los filamentos de almidón en un elemento de moldura permeable a fluidos que comprende una estructura resinosa con un motivo.

- 20 En EP-1035163 se describen composiciones de almidón procesables en fundido que comprenden un polímero superior adecuado para fabricar fibras, películas y espumas.

En US-5.516.815 se describe una composición de almidón que se puede hilar en fundido que se puede procesar con poliamidas, poliésteres, y otros polímeros para formar fibras.

- 25 En US-2003/0091808 se describe una fibra multicomponente que comprende un componente que comprende un polímero no de almidón termoplástico y un componente que comprende un almidón termoplástico. La fibra multicomponente tiene más de una fibra termoplástica monocomponente.

En EP-1361935 se describe una composición útil para fabricar fibras de lyocell que tienen un elevado contenido en hemicelulosa, un elevado contenido en lignina e incluye celulosa que tiene un grado de polimerización bajo.

- 30 En US-2003/0146537 se describe un proceso para fabricar fibras de almidón no termoplástico que tienen buenas propiedades de resistencia a la tracción en húmedo y que son adecuadas para la producción de bandas fibrosas, especialmente bandas fibrosas de calidad papel tisú.

En DE-4446054 se describen fibras fabricadas a partir de un extruido, un almidón termoplástico y, si es necesario, una mezcla polimérica biodegradable basada en almidón termoplástico.

- 35 No obstante, estos intentos del estado de la técnica de fabricar estructuras fibrosas que contienen fibra polimérica no han conseguido las propiedades intensivas de sus estructuras fibrosas hermanas que contienen fibra celulósica basada en madera.

Por tanto, existe la necesidad de una estructura polimérica y/o una estructura fibrosa que comprende una estructura polimérica en forma de fibra que presente propiedades intensivas sustancialmente similares a las de las estructuras fibrosas que contienen fibra celulósica basada en madera o mejores que las mismas.

SUMARIO DE LA INVENCION

- 40 La presente invención satisface la necesidad descrita anteriormente proporcionando una estructura polimérica y/o una estructura fibrosa que comprende una estructura polimérica en forma de fibra que presenta propiedades intensivas similares en comparación con las de las estructuras fibrosas que contienen fibra celulósica basada en madera o mejores que las mismas. La presente invención proporciona un método para preparar dicha estructura fibrosa según se establece en la reivindicación 1.

- 45 BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Fig. 1 es una ilustración esquemática de un método de fabricación de una estructura polimérica según la presente invención.

La Fig. 2 es una ilustración esquemática de una disposición de cámara adecuada para usar en el método de ensayo de deshilachado/formación de bolitas descrito en la presente memoria.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Definiciones

5 En la presente memoria, "Estructura polimérica" significa cualquier estructura física producida al procesar por polimerización la composición de polímero no de tipo PVOH fundido de la presente invención. Ejemplos no limitativos de tales estructuras poliméricas incluyen fibras, películas y espumas. Tales estructuras poliméricas, especialmente cuando están en forma de fibra, pueden ser usadas opcionalmente conjuntamente con otras estructuras físicas, tales como fibras celulósicas y fibras de polímero termoplástico insoluble en agua, para formar estructuras fibrosas. Preferiblemente, la estructura polimérica de la presente invención en su conjunto no tiene un punto de fusión o, en otras palabras, la estructura polimérica es una estructura polimérica no termoplástica.

10 "No de tipo PVOH" tal como se utiliza en la presente memoria, significa que muy poco, tal como menos de 5% y/o menos de 3% y/o menos de 1% y/o menos de 0,5% en peso de poli(alcohol vinílico) está presente en una composición y/o estructura polimérica. En una realización preferida, 0% de poli(alcohol vinílico) está presente en una composición y/o estructura polimérica.

15 En la presente memoria, "Alargamiento a rotura" está definido por la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{Longitud de estructura polimérica}_{FL} - \text{Longitud de estructura polimérica}_i}{\text{Longitud de estructura polimérica}_i} \times 100\%$$

en donde:

Longitud de estructura polimérica_{FL} es la longitud de la estructura polimérica con carga de rotura;

20 Longitud de estructura polimérica_i es la longitud inicial de la estructura polimérica antes del alargamiento.

En la presente memoria, "Alargamiento máximo" está definido por la siguiente fórmula:

$$\frac{\text{Longitud de estructura polimérica}_{PL} - \text{Longitud de estructura polimérica}_i}{\text{Longitud de estructura polimérica}_i} \times 100\%$$

en donde:

25 Longitud de estructura polimérica_{PL} es la longitud de la estructura polimérica con carga máxima;

Longitud de estructura polimérica_i es la longitud inicial de la estructura polimérica antes del alargamiento.

30 La resistencia de la estructura polimérica se determina midiendo la resistencia a la tracción en seco total de una estructura polimérica (en MD y CD) o "TDT". La TDT o el alargamiento se miden disponiendo tiras de 2,5 cm X 12,7 cm (una (1) pulgada por cinco (5) pulgadas) de estructura polimérica y/o producto fibroso que comprende tal estructura polimérica para su ensayo. Cada tira se coloca en un modulómetro electrónico modelo 1122, comercializado por Instron Corp., Canton, Massachusetts. La velocidad de cruceta del modulómetro es de aproximadamente 5,1 cm/minuto (2,0 pulgadas por minuto) y la longitud de referencia es de aproximadamente 2,54 cm (1,0 pulgada). El modulómetro calcula el alargamiento con carga máxima y el alargamiento con carga de rotura. Básicamente, el modulómetro calcula los alargamientos mediante las fórmulas descritas anteriormente. En la presente memoria, el alargamiento con carga máxima es el promedio del alargamiento con carga máxima en MD y CD. En la presente memoria, el alargamiento con carga de rotura es el promedio del alargamiento con carga de rotura en MD y CD.

"Dirección de la máquina" (o MD) es la dirección paralela al flujo de la estructura polimérica fabricada mediante el equipo de fabricación.

40 "Dirección transversal a la máquina" (o CD) es la dirección perpendicular a la dirección de la máquina y paralela al plano general de la estructura polimérica.

En la presente memoria, "Fibra" significa un objeto fino, delgado y altamente flexible que tiene un eje mayor que es muy largo en comparación con los dos ejes de la fibra mutuamente ortogonales que son perpendiculares al eje mayor. Preferiblemente, la relación dimensional de la longitud del eje mayor con respecto al diámetro equivalente de la sección transversal de la fibra perpendicular al eje mayor es superior a 100/1, de forma más específica superior a 500/1, y de forma todavía más específica superior a 1000/1, e incluso de forma todavía más específica superior a 5000/1.

Las fibras de la presente invención pueden ser continuas o sustancialmente continuas. Una fibra es continua si se extiende el 100% de la longitud MD de la estructura fibrosa y/o el producto fibroso fabricados a partir de la misma. En una realización, una fibra es sustancialmente continua si la misma se extiende más de aproximadamente 30%

y/o más de aproximadamente 50% y/o más de aproximadamente 70% de la dirección MD de la estructura fibrosa y/o el producto fibroso fabricados a partir de la misma.

- 5 La fibra puede tener un diámetro de fibra, determinado por el método de ensayo de diámetro de fibra descrito en la presente memoria, inferior a aproximadamente 50 micrómetros y/o inferior a aproximadamente 20 micrómetros y/o inferior a aproximadamente 10 micrómetros y/o inferior a aproximadamente 8 micrómetros y/o inferior a aproximadamente 6 micrómetros.

- 10 Las estructuras poliméricas de la presente invención, especialmente las fibras de la presente invención, pueden ser producidas reticulando conjuntamente polímeros hidroxilados. En una realización, la estructura polimérica, especialmente en forma de fibra, conformada como resultado de la reticulación, no presenta en su conjunto un punto de fusión. En otras palabras, la misma se degrada después de fundirse. Ejemplos no limitativos de un sistema de reticulación adecuado para conseguir la reticulación comprenden un agente de reticulación y, opcionalmente, un facilitador de la reticulación, en el que el polímero hidroxilado es reticulado por el agente de reticulación.

- 15 Las fibras que comprenden un polímero hidroxilado pueden incluir fibras hiladas por fusión, fibras hiladas en seco y/o fibras ligadas por hilado, fibras cortadas, fibras huecas, fibras conformadas, tales como fibras multilobulares, y fibras multicomponente, especialmente fibras de dos componentes. Las fibras multicomponente, especialmente las fibras bicomponente, pueden presentar una configuración tipo cara-a-cara, funda-núcleo, tarta segmentada, cinta, islas-en-el-mar, o cualquier combinación de las mismas. La funda puede estar dispuesta de forma continua o no continua alrededor del núcleo. La relación en peso entre la funda y el núcleo puede ser de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 95:5. Las fibras de la presente invención pueden tener geometrías diferentes que incluyen redondas, elípticas, en forma de estrella, rectangulares, y otras varias excentricidades.

- 20 En otra realización, las fibras que comprenden un polímero hidroxilado pueden incluir una fibra multiconstituyente, tal como una fibra multicomponente, que comprende un polímero hidroxilado de la presente invención con un polímero termoplástico insoluble en agua. Una fibra multicomponente, en la presente memoria, significa una fibra que tiene más de una parte separada que están en una relación espacial entre sí. Las fibras multicomponente incluyen fibras de dos componentes, que se definen como fibras que tienen dos partes separadas en una relación espacial entre sí. Los diferentes componentes de las fibras multicomponente pueden estar dispuestos en regiones prácticamente diferentes de la sección transversal de la fibra y extenderse continuamente a lo largo de la longitud de la fibra.

- 25 Un ejemplo no limitativo de tal fibra multicomponente, especialmente una fibra de dos componentes, es una fibra de dos componentes en la que el polímero hidroxilado representa el núcleo de la fibra y el polímero termoplástico insoluble en agua representa la funda que rodea o rodea sustancialmente el núcleo de la fibra. La composición de polímero fundido a partir de la que se deriva tal fibra incluye preferiblemente el polímero hidroxilado y el polímero termoplástico insoluble en agua.

- 30 En otra realización de fibra multicomponente, especialmente de dos componentes, la funda puede comprender un polímero hidroxilado y un sistema de reticulación que tiene un agente de reticulación, y el núcleo puede comprender un polímero hidroxilado y un sistema de reticulación que tiene un agente de reticulación. Con respecto a la funda y al núcleo, el polímero hidroxilado puede ser igual o diferente y el agente de reticulación puede ser igual o diferente. Además, el nivel de polímero hidroxilado puede ser igual o diferente y el nivel de agente de reticulación puede ser igual o diferente.

- 35 Es posible incorporar una o más fibras sustancialmente continuas o continuas de la presente invención en una estructura fibrosa, tal como una banda. Tal estructura fibrosa puede incorporarse últimamente en un producto comercial, tal como un producto fibroso de una capa o multicapa, tal como toallitas faciales, tisú higiénico, toallitas de papel y/o toallitas, productos de cuidado femenino, pañales, papeles para escribir, núcleos, tales como núcleos de papel tisú, y otros tipos de productos de papel.

- 40 En la presente memoria, "Capa" o "Capas" significa una estructura fibrosa única que se dispone opcionalmente en una relación sustancialmente contigua, cara a cara, con otras capas, conformando un producto fibroso multicapa. También se contempla que una única estructura fibrosa puede formar eficazmente dos "capas" o múltiples "capas", por ejemplo, estando plegada sobre sí misma. La capa o capas también pueden existir como películas u otras estructuras poliméricas.

- 45 La expresión "peso por unidad de superficie" en la presente memoria es el peso por unidad de área de una muestra indicado en lb/3000 ft² o g/m².

- 50 El peso base se mide preparando una o más muestras en un área (m²) determinada y pesando la muestra o muestras de una estructura y/o película fibrosa según la presente invención en una balanza de carga superior con una resolución mínima de 0,01 g. La balanza se protege de corrientes de aire y otras alteraciones mediante un elemento barrera. Los pesos se registran una vez que las lecturas en la balanza son constantes. Se calcula el peso promedio (g) y el área promedio de las muestras (m²). El peso por unidad de superficie (g/m²) se calcula dividiendo el peso promedio (g) entre el área promedia de las muestras (m²).

En la presente memoria, "Espesor" significa el espesor macroscópico de una estructura fibrosa, producto fibroso o película. El espesor de una estructura fibrosa, producto fibroso o película según la presente invención se determina cortando una muestra de la estructura fibrosa, producto fibroso o película de modo que tenga un tamaño superior a una superficie de carga del pie de carga, donde la superficie de carga del pie de carga tiene un área superficial circular de aproximadamente 8 cm^2 ($3,14 \text{ pulg.}^2$). La muestra se confina entre una superficie plana horizontal y la superficie de carga del pie de carga. La superficie de carga del pie de carga aplica una presión de confinamiento a la muestra de $15,5 \text{ g/cm}^2$ (aproximadamente $0,21 \text{ psi}$). El calibre es el vacío resultante entre la superficie plana y la superficie de carga del pie de carga. Estas mediciones se pueden obtener en un comprobador de espesor electrónico VIR, modelo II, comercializado por Thwing-Albert Instrument Company, Philadelphia, PA. La medición del espesor se repite y registra al menos cinco (5) veces de manera que se pueda calcular un espesor promedio. El resultado se expresa en milímetros. En una realización de la presente invención, la estructura fibrosa presenta un espesor promedio que es inferior a su espesor a granel.

En la presente memoria, "Densidad aparente" o "Densidad" significa el peso base de una muestra dividido por el espesor, con las conversiones adecuadas incorporadas en la misma. En la presente memoria, la densidad aparente tiene las unidades en g/cm^3 .

La expresión "peso molecular promedio en peso" en la presente memoria significa el peso molecular promedio en peso determinado utilizando cromatografía de filtración en gel según el protocolo de Colloids and Surfaces A. Physico Chemical & Engineering Aspects, vol. 162, 2000, págs. 107-121.

En la presente memoria, "Plasticidad" significa al menos que una estructura polimérica y/o estructura fibrosa presenta la capacidad de ser conformada, moldeada y/o formada.

En la presente memoria, "Producto fibroso" incluye, aunque no de forma limitativa, un utensilio de limpieza para la limpieza post-urinaria o post-intestinal (papel higiénico), para descargas otorrinolaringológicas (toallitas faciales) y para usos absorbentes y de limpieza multifuncionales (toallitas absorbentes).

En la presente memoria, "Deshilachado" y "Bolitas" significa piezas separadas de una estructura polimérica, especialmente una estructura fibrosa y/o producto fibroso, que se separan de la estructura polimérica original y/o la estructura fibrosa y/o el producto fibroso, de forma típica, durante su uso.

El papel higiénico y las toallitas tradicionales comprenden esencialmente fibras cortas de celulosa. Durante el proceso de limpieza, en húmedo y en seco, estas fibras cortas pueden separarse de la estructura y formar deshilachados o bolitas. La presente invención utiliza fibras prácticamente continuas, a diferencia de las fibras cortas de celulosa separadas tradicionales. En general, las estructuras fibrosas de la presente invención resisten el deshilachado, a diferencia de sus hermanas de celulosa, gracias a la naturaleza continua de las fibras. Además, las estructuras fibrosas de la presente invención resistirán la formación de bolitas, a diferencia de sus hermanas de celulosa, ya que el ligado y la resistencia y el alargamiento de las fibras son suficientes para evitar la rotura de fibras libres y su enredo con las fibras adyacentes durante el proceso de limpieza.

En la presente memoria, "Propiedades intensivas" y/o "Valores de propiedades intensivas comunes" significa densidad, peso base, espesor, espesor de sustrato, altura, opacidad, frecuencia de rizado y cualquier combinación de los mismos. Las estructuras fibrosas de la presente invención pueden comprender dos o más regiones que presentan diferentes valores entre sí de propiedades intensivas comunes. En otras palabras, una estructura fibrosa de la presente invención puede comprender una región que tiene un primer valor de opacidad y una segunda región que tiene un segundo valor de opacidad diferente del primer valor de opacidad. Tales regiones pueden ser continuas, sustancialmente continuas y/o discontinuas.

En la presente memoria, con respecto a las fibras, "asociadas" significa que dos o más fibras separadas están muy cercanas entre sí en una o más posiciones a lo largo de las longitudes de las fibras, pero en una distancia inferior a sus longitudes totales, de modo que una fibra influye en las acciones de la otra fibra. Ejemplos no limitativos de medios para asociar las fibras incluyen unir las fibras entre sí (adhesiva y/o química y/o electrostáticamente) y/o fundirlas entre sí, de modo que se conforma una unidad de fibra en el punto de asociación.

En la presente memoria, con respecto a las fibras, "no asociadas" significa que las fibras no están asociadas tal como se define en la presente memoria.

Métodos de la presente invención

Los métodos de la presente invención se refieren a la producción de estructuras poliméricas tales como fibras, películas o espuma, a partir de una composición de polímero no de tipo PVOH fundido que comprende un polímero hidroxilado y/o a la producción de estructuras fibrosas que comprenden una estructura polimérica en forma de fibra.

En una realización no limitativa de un método según la presente invención, tal como se ha descrito anteriormente, una composición de polímero no de tipo PVOH fundido es procesada por polimerización para formar una fibra. A continuación, la fibra puede incorporarse en una estructura fibrosa.

Es posible usar cualquier proceso adecuado conocido por el experto en la técnica para producir la composición de polímero fundido y/o para procesar por polimerización la composición de polímero fundido y/o de la estructura polimérica de la presente invención. Ejemplos no limitantes de estos procesos se han descrito en las solicitudes publicadas: EP-1 035 239, EP-1 132 427, EP-1 217 106, EP-1 217 107 y WO 03/066942.

5 A. Composición de polímero no de tipo PVOH fundido

En la presente memoria, "Composición de polímero no de tipo PVOH fundido" significa una composición que comprende un polímero hidroxilado procesado por fusión. En la presente memoria, "Polímero hidroxilado procesado por fusión" significa cualquier polímero, con la excepción del poli(alcohol vinílico) que contiene más del 10% y/o más del 20% y/o más del 25% en peso de grupos hidroxilo y que ha sido procesado por fusión, con o sin la ayuda de un plastificante externo y/o con o sin la ayuda de la presencia de un regulador del pH. De forma más general, los polímeros hidroxilados procesados por fusión incluyen polímeros que, por la influencia de temperaturas elevadas, la presión y/o plastificantes externos, pueden ablandarse hasta un punto en el que pasan a un estado fluido (todas las operaciones/procesos de procesamiento por fusión), y en este estado pueden conformarse según se desee.

La composición de polímero no de tipo PVOH fundido puede ser un compuesto que contiene una mezcla de diferentes polímeros, en el que al menos uno es un polímero hidroxilado procesado por fusión según la presente invención, y/o cargas inorgánicas y orgánicas, y/o fibras y/o agentes espumantes. En una realización, la composición de polímero no de tipo PVOH fundido comprende dos o más polímeros hidroxilados procesados por fusión diferentes según la presente invención. En la presente memoria, "polímeros hidroxilados procesados por fusión diferentes" incluye sin limitación polímeros hidroxilados procesados por fusión que contienen al menos un resto diferente con respecto a otro polímero hidroxilado procesado por fusión y/o polímeros hidroxilados procesados por fusión que forman parte de diferentes clases químicas (p. ej., almidón, quitosana).

La composición de polímero no de tipo PVOH fundido puede estar ya formada o puede ser necesario realizar una etapa de procesamiento por fusión para convertir la materia prima de polímero hidroxilado en un polímero hidroxilado procesado por fusión, produciendo por lo tanto la composición de polímero no de tipo PVOH fundido. Es posible usar cualquier etapa de procesamiento de mezcla adecuada conocida en la técnica para convertir la materia prima de polímero hidroxilado en el polímero hidroxilado procesado por fusión.

La composición de polímero no de tipo PVOH fundido puede comprender a) de aproximadamente 30% y/o 40% y/o 45% y/o 50% a aproximadamente 75% y/o 80% y/o 85% y/o 90% y/o 99.5% en peso de la composición de polímero no de tipo PVOH fundido de un polímero hidroxilado; b) un sistema de reticulación que comprende de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 10% en peso de la composición de polímero no de tipo PVOH fundido de un agente de reticulación; y c) de aproximadamente 0% y/o 10% y/o 15% y/o 20% a aproximadamente 50% y/o 55% y/o 60% y/o 70% en peso de la composición de polímero no de tipo PVOH fundido de un plastificante externo (p. ej., agua).

35 B. Procesamiento por polimerización

En la presente memoria, "Procesamiento por polimerización" significa cualquier operación y/o proceso mediante el cual se conforma una estructura polimérica que comprende un polímero hidroxilado procesado a partir de una composición de polímero no de tipo PVOH fundido. Ejemplos no limitativos de operaciones de procesamiento por polimerización incluyen extrusión, moldeo y/o hilado de fibras. La extrusión y el moldeo (vaciado o soplado) de forma típica producen extrusiones de películas, hojas y diferentes perfiles. El moldeo puede incluir moldeo por inyección, moldeo por soplado y/o moldeo por compresión. El hilado de fibras puede incluir ligado por hilado, soplado por fusión, producción de fibra continua y/o producción de fibra de estopa.

En la presente memoria, un "polímero hidroxilado procesado" significa cualquier polímero hidroxilado que ha pasado por una operación de procesamiento por fusión y una operación de procesamiento por polimerización posterior.

C. Estructura polimérica

La composición de polímero no de tipo PVOH fundido puede ser sometida a una o más operaciones de procesamiento por polimerización, de modo que la composición de polímero no de tipo PVOH fundido es procesada en una estructura polimérica tal como una fibra, película o espuma que comprende el polímero hidroxilado y un sistema de reticulación según la presente invención.

Post-tratamiento de estructuras poliméricas

Una vez la composición de polímero no de tipo PVOH fundido ha sido procesada en una estructura polimérica, tal como una fibra, una película, una espuma o una pluralidad de fibras que forman conjuntamente una estructura fibrosa, la estructura puede ser sometida a un curado de post-tratamiento y/o a una densificación diferencial.

El curado de la estructura puede producirse antes y/o después de densificar una región de la estructura. Preferiblemente, el curado se produce antes de densificar una región de la estructura.

En una realización, la estructura producida mediante una operación de procesamiento por polimerización puede curarse a una temperatura de curado de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 200 °C y/o de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 195 °C y/o de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 185 °C durante un periodo de tiempo de aproximadamente 0,01 y/o 1 y/o 5 y/o 15 segundos a aproximadamente 60 minutos y/o de aproximadamente 20 segundos a aproximadamente 45 minutos y/o de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 30 minutos antes de densificar una región de la estructura. Los métodos de curado alternativos pueden incluir métodos de radiación tales como UV, haz de electrones E, IR y otros métodos para elevar la temperatura.

Además, la estructura también puede curarse a temperatura ambiente durante días, después de curarla sobre la temperatura ambiente o en vez de curarla sobre la temperatura ambiente.

Antes de ser densificada, la estructura puede comprender fibras no asociadas sustancialmente continuas o continuas que comprenden un polímero hidroxilado. Además, las fibras sustancialmente continuas o continuas pueden comprender polímeros hidroxilados reticulados. Asimismo, la estructura puede comprender de aproximadamente 10% y/o de aproximadamente 15% y/o de aproximadamente 20% a aproximadamente 60% y/o a aproximadamente 50% y/o a aproximadamente 40% en peso de la estructura en humedad.

Antes de la densificación diferencial, la estructura puede tener forma de estructura no asociada, especialmente si la estructura comprende una o más fibras. En tal forma no densificada diferencialmente, la estructura presenta unas propiedades intensivas inferiores, especialmente a tracción (alargamiento), a sus estructuras fibrosas celulósicas hermanas basadas en madera.

Por tanto, la estructura de la presente invención puede estar sometida a densificación diferencial mediante una operación de densificación diferencial. Tal densificación diferencial puede producirse en línea en un proceso continuo que incluye conformar la estructura y posteriormente densificar diferencialmente la estructura. De forma alternativa, la densificación diferencial puede producirse fuera de línea en un proceso no continuo.

Es posible usar cualquier proceso de densificación diferencial conocido por una persona con conocimientos medios en la técnica para densificar diferencialmente las estructuras de la presente invención.

Como resultado de la densificación diferencial, la estructura comprende dos o más regiones que presentan diferentes densidades al ser comparadas entre sí.

En una realización, el proceso de densificación diferencial comprende la etapa de transmitir plasticidad a una estructura para obtener una densificación diferencial, de modo que es posible crear regiones de diferente densidad en la estructura. En otras palabras, el proceso de densificación diferencial comprende la etapa de transmitir plasticidad a una estructura para obtener una densificación diferencial, de modo que es posible crear un diseño en la estructura. El diseño está diseñado para transmitir regiones con densidades diferentes a la estructura. El hecho de exponer la estructura a un entorno húmedo para obtener una densificación diferencial, tal como de aproximadamente 20% a aproximadamente 95% y/o de aproximadamente 40% a aproximadamente 90% y/o de aproximadamente 50% a aproximadamente 85% y/o de aproximadamente 65% a aproximadamente 80% de humedad relativa durante un tiempo suficiente, tal como al menos 1 segundo y/o al menos 3 segundos y/o al menos 5 segundos, permite transmitir suficiente plasticidad a la estructura para permitir la creación de la densificación diferencial en la estructura.

En una realización, el proceso de densificación diferencial comprende someter la estructura a un rodillo con un diseño, de modo que el diseño del rodillo es transmitido a la estructura, provocando de este modo que la estructura quede densificada diferencialmente.

En otra realización, el proceso de densificación diferencial comprende poner en contacto la estructura, que está en contacto con una cinta/tejido con un diseño, con un rodillo liso que la presiona, transmitiendo por lo tanto el diseño de la cinta/tejido a la estructura, provocando que la estructura quede densificada diferencialmente.

La densificación diferencial de una estructura según la presente invención se produce preferiblemente después de que la estructura ha sido conformada, de forma no concomitante con la conformación de la estructura.

La estructura de la presente invención puede ser densificada diferencialmente más de una vez. Por ejemplo, es posible densificar diferencialmente una estructura, curarla posteriormente y luego densificarla diferencialmente de nuevo según la presente invención.

En otra realización, la estructura puede comprender dos o más "capas" de estructura que luego pueden ser densificadas diferencialmente como una estructura multicapa.

La estructura puede ser densificada diferencialmente, ser luego densificada diferencialmente de nuevo y ser curada posteriormente.

De forma alternativa, la estructura de la presente invención puede ser curada y luego ser densificada diferencialmente según la presente invención.

- 5 El curado de la estructura, según la presente invención, puede producirse en cualquier momento con respecto a cualquier proceso de densificación diferencial. El mismo puede producirse antes (preferiblemente inmediatamente antes), después (preferiblemente inmediatamente después), antes y después (preferiblemente inmediatamente antes e inmediatamente después), o no producirse.

El proceso de densificación diferencial puede producirse una vez o una pluralidad de veces.

- 10 También es posible usar ultrasonidos para facilitar la densificación diferencial de la estructura, especialmente en combinación con un rodillo con un diseño. Los ultrasonidos pueden ser generados mediante cualquier dispositivo ultrasónico adecuado. Por ejemplo, es posible usar una punta o generador de ondas ultrasónicas que es capaz de transmitir energía a la estructura, de modo que la estructura se deforma según el diseño del rodillo con un diseño.

- 15 En otra realización, la etapa de densificar diferencialmente comprende poner en contacto la estructura fibrosa con un elemento transmisor de estructura que comprende un diseño en presencia de humedad y aplicar una fuerza en la estructura fibrosa y/o el elemento transmisor de estructura de modo que la estructura fibrosa toma la forma del diseño en el elemento transmisor de estructura para formar una estructura polimérica densificada diferencial.

- 20 En otra realización, la etapa de densificar diferencialmente la estructura fibrosa comprende retener la estructura fibrosa entre dos bandas en presencia de humedad, siendo al menos una de las bandas una banda estructurada que comprende un diseño, y aplicar una fuerza al menos a una de las bandas de modo que la estructura fibrosa toma la forma del diseño en la banda estructurada para formar una estructura polimérica densificada diferencial.

A continuación se muestra un ejemplo no limitativo de un proceso de densificación diferencial para densificar diferencialmente una estructura según la presente invención.

Ejemplo de densificación diferencial

- 25 Una composición de polímero no de tipo PVOH fundido que contiene aproximadamente 40% en agua se extruye desde un extrusor de doble tornillo. Se introducen un agente de reticulación y otros aditivos en el fundido y se mezclan mediante mezcladores estáticos en línea. A continuación, la composición de polímero no de tipo PVOH fundido es bombeada a una tobera para hilar del tipo de fundido por soplado en la que las fibras son extruídas y reducidas a fibras finas. Un polímero de hidroxilo adecuado es almidón con el nombre comercial Penfilm 162, comercializado por Penford Products Inc. Los agentes de reticulación y resto de aditivos usados son el aducto de urea glioxal ("UGA"), sulfato de amonio, y látex acrílico. De forma típica, el total de aditivos es 10% en % de peso del polímero hidroxilado seco o inferior. Las fibras reducidas se secan con aire caliente forzado y se depositan en una cinta de recogida. De forma típica, la cinta de recogida se coloca a 22 pulg.- 25 pulg. (55,8 cm - 63,5 cm) del extremo de la tobera y la estructura, una estructura fibrosa, conformada en las cintas de recogida es una estructura fibrosa no asociada.
- 30
- 35

- La Fig. 1 muestra esquemáticamente una realización de una operación de densificación diferencial 10. Después de ser conformada, la estructura 12 fibrosa no asociada se somete a un entorno húmedo controlado ambientalmente, tal como en una cámara 14 de humedad. El intervalo de humedad relativa típico es del 70%-78%. Cuando la estructura fibrosa 12 es transportada a través de la cámara 14, las fibras de almidón finas se plastifican, haciendo posible la densificación diferencial. A la salida de la cámara 14, la estructura 12' fibrosa plastificada se pasa por una línea 16 de contacto provista de un diseño para asociar regiones de la estructura fibrosa, produciendo de esta forma una estructura 12" fibrosa asociada. Las regiones con estructura fibrosa asociadas 18 corresponden al diseño utilizado bien en la cinta portadora (no mostrado) o en el propio rodillo 20. Una cinta con un diseño utilizada consiste en una cinta de malla abierta de onda cuadrada, comercializada por Albany International Inc y conocida como de tipo "Filtratech 10". La presión de la línea de contacto varía dependiendo del diseño utilizado, pero, de forma típica, está en el intervalo de 200 – 300 pli. Las fibras presentes en la estructura fibrosa quedan de este modo asociadas y la estructura fibrosa presenta unas propiedades de manipulación excelentes. Después de un periodo de curado para que el sistema de reticulación y los aditivos reaccionen, la estructura fibrosa asociada presenta unas propiedades en seco y en húmedo aceptables para productos fibrosos desechables y puede ser usada en varios utensilios desechables, especialmente papel higiénico o toallitas. La siguiente tabla resume las propiedades físicas clave de una realización de una estructura fibrosa según la presente invención en diferentes condiciones; especialmente, densificación prediferencial, densificación postdiferencial y densificación postdiferencial endurecida en comparación con un papel tisú comercial típico como Charmin® de 1 capa.
- 40
- 45
- 50

	Predensificación	Postdensificación	Postdensificación endurecida	Papel tisú típico (Charmin® 1-capa)
Tracción MD+CD en seco g/cm (g/in)	360,7 (142)	744,2 (293)	1120,1 (441)	1016 (400)
Alargamiento a rotura en seco %	29	16	18	25
Ráfaga en seco g	80	92	261	150
Energía de ráfaga en seco g/cm	0,5	0,47	1,5	1,7
Peso por unidad de superficie g/m ²	36	36	36	36

Polímeros hidroxilados

5 El polímero hidroxilado de la presente invención incluye más de 10% y/o más de 20% y/o más de 25% en peso de restos hidroxilo.

Los polímeros hidroxilados de acuerdo con la presente invención incluyen almidón y derivados de almidón.

Preferiblemente, el polímero hidroxilado tiene un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 40.000.000 g/mol. Pueden utilizarse polímeros hidroxilados con un peso molecular superior e inferior junto con polímeros hidroxilados que tienen el peso molecular promedio en peso preferido.

10 Las modificaciones bien conocidas de almidones naturales incluyen modificaciones químicas y/o modificaciones enzimáticas. Por ejemplo, el almidón natural puede ser diluido con ácido, hidroxi-etilado o hidroxi-propilado u oxidado.

Sistema de reticulación

15 El sistema de reticulación de la presente invención puede comprender, además del agente de reticulación, también un facilitador de la reticulación.

20 El término "facilitador de la reticulación" en la presente memoria significa cualquier material capaz de activar un agente de reticulación así como de hacer pasar al agente de reticulación de su estado no activado a su estado activado. En otras palabras, cuando un agente de reticulación está en estado no activado, el polímero hidroxilado presente en la composición de polímero no de tipo PVOH fundido no sufre una reticulación prematura (reticulación "inaceptable"), tal como se determina según el método de ensayo de cambio de viscosidad de cizallamiento descrito en la presente memoria.

25 Cuando un agente de reticulación de acuerdo con la presente invención está en su estado activado, el polímero hidroxilado presente en la estructura polimérica puede sufrir, y preferiblemente sufre, una reticulación aceptable a través del agente de reticulación determinado según el método de ensayo de la resistencia a la tracción total en húmedo inicial descrito en la presente memoria.

El facilitador de la reticulación puede incluir derivados del material que puede existir después de la transformación/activación del agente de reticulación. Por ejemplo, una sal facilitadora de la reticulación que es químicamente modificada a su forma ácida y viceversa.

30 Un sistema de reticulación puede estar presente en la composición de polímero no de tipo PVOH fundido y/o puede ser añadido a la composición de polímero no de tipo PVOH fundido antes del procesamiento de polimerización de la composición de polímero no de tipo PVOH fundido.

35 Ejemplos no limitativos de facilitadores de la reticulación adecuados incluyen ácidos que tienen un pKa entre aproximadamente 0 y aproximadamente 6 y/o entre aproximadamente 1,5 y aproximadamente 6 y/o entre aproximadamente 2 y aproximadamente 6 ó sales de los mismos. Los facilitadores de la reticulación pueden ser ácidos de Bronsted y/o sales de los mismos, preferiblemente sales de amonio de los mismos.

Además, las sales de metal, tales como las sales de magnesio y cinc, pueden ser utilizadas solas o junto con ácidos de Bronsted y/o sales de los mismos, como facilitadores de la reticulación.

40 Ejemplos no limitativos de facilitadores de la reticulación adecuados incluyen ácido acético, ácido benzoico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido succínico y mezclas de los mismos y/o sus sales, preferiblemente sus sales amónicas, tales como glicolato amónico, citrato amónico y sulfato amónico.

Ejemplos no limitativos de agentes de reticulación adecuados incluyen ácidos policarboxílicos, imidazolidinonas y otros compuestos resultantes de aductos cíclicos de glioxal con ureas sustituidos o no sustituidos por alquilo, tioureas, guanidinas, metilendiamidas y metilendicarbamatos y derivados de los mismos; y mezclas de los mismos.

5 Métodos de ensayo

10 Todos los ensayos descritos en la presente memoria, incluyendo los descritos en la sección de Definiciones, y los siguientes métodos de ensayo se realizan con muestras que han sido acondicionadas en una habitación acondicionada a una temperatura de aproximadamente $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($73\text{ }^{\circ}\text{F} \pm 4,4\text{ }^{\circ}\text{F}$) y una humedad relativa del $50\% \pm 10\%$ durante 24 horas antes del ensayo. Además, todos los ensayos se realizan en tal habitación acondicionada. Las muestras y fieltros ensayados deberían ser sometidos a aproximadamente $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($73\text{ }^{\circ}\text{F} \pm 4\text{ }^{\circ}\text{F}$) y una humedad relativa del $50\% \pm 10\%$ durante 24 horas antes de capturar las imágenes.

A. Método de ensayo de deshilachado/formación de bolitas

i. Preparación de muestras

15 Antes del ensayo, se acondicionan muestras de producto fibroso que consisten en tiras de producto fibroso de 11,4 cm x 40,6 cm (4,5 pulg. x 16 pulg. según el método TAPPI n.º T402OM-88.

20 Cada muestra de producto fibroso (6 muestras si se ensayan ambas caras, 3 muestras si se ensaya una única cara) se prepara en primer lugar eliminando y desechando cualquier pieza de la muestra que podría haber quedado desgastada durante la manipulación. Para productos fibrosos conformados a partir de múltiples capas de estructura fibrosa, es posible usar este ensayo para realizar una medición de deshilachado en el producto fibroso multicapa o, si las capas pueden ser separadas sin dañar el producto fibroso, es posible realizar una medición en las capas individuales que forman el producto fibroso. Si una muestra determinada difiere de superficie a superficie, es necesario ensayar ambas superficies y promediar los valores para obtener un valor de deshilachado compuesto. En algunos casos, los productos fibrosos están hechos a partir de capas múltiples de estructuras fibrosas de modo que las superficies orientadas hacia fuera son idénticas, en cuyo caso solamente es necesario ensayar una superficie.

30 Cada muestra se dobla sobre sí misma para obtener una muestra de 11,4 cm CD x 10,2 cm MD (4,5 pulg. CD x 4 pulg. MD). Para ensayar dos superficies, disponga 3 muestras (11,4 cm CD x 10,2 cm MD (4,5 pulg. CD x 4 pulg. MD) con una primera superficie "fuera" y 3 muestras (11,4 cm CD x 10,2 cm MD (4,5 pulg. CD x 4 pulg. MD) con la segunda superficie "fuera". Controle qué muestras tienen la primera superficie "fuera" y qué muestras tienen la segunda superficie "fuera".

Obtenga una pieza de 76,2 cm x 101,6 cm (30 pulg. x 40 pulg. de cartón Crescent n.º 300, de Cordage Inc. (800 E. Ross Road, Cincinnati, Ohio, 45217). Utilizando un cortador de papel, recorte seis trozos de cartón de dimensiones de 6,4 cm x 15,2 cm (2,5 pulg. x 6 pulg.). Practique dos orificios en cada una de las seis piezas de cartón forzando el cartón sobre los pasadores de sujeción del analizador Sutherland Rub.

35 Disponga y centre cuidadosamente cada una de las piezas de cartón sobre las seis (ensayo de dos superficies) o tres (ensayo de una única superficie) muestras dobladas previamente. Asegúrese que la dimensión de 15,2 cm (6 pulg.) del cartón está en paralelo a la dirección (MD) de la máquina de cada una de las muestras.

40 Doble un borde de la parte expuesta de la muestra sobre la parte posterior del cartón. Fije este borde al cartón con cinta adhesiva de 3M Inc. (anchura de 1,9 cm (3/4 pulg.) Scotch Brand, St. Paul, Minn.). Agarre cuidadosamente el borde del tisú que sobresale y pliéguelo ajustándolo sobre la parte posterior del cartón. Manteniendo un ajuste de la muestra sobre el cartón, pegue con la cinta adhesiva este segundo borde a la parte posterior del cartón. Repita este procedimiento para cada muestra.

45 Dele la vuelta a cada muestra y pegue con la cinta adhesiva al cartón los bordes de la muestra en la dirección transversal para realizar el ensayo de deshilachado/formación de bolitas en seco. Una mitad de la cinta adhesiva debería estar en contacto con la muestra y la otra mitad debería estar adherida al cartón. Repita este procedimiento para cada una de las muestras. Si la muestra se rompe, desgarrar o deshilacha en cualquier instante durante el curso de este procedimiento de preparación de las muestras, deseche y prepare una nueva muestra con una tira de muestra.

50 Para realizar el ensayo de deshilachado/formación de bolitas, pegue con cinta adhesiva el borde anterior de la muestra en la dirección transversal al cartón y a la mesa en la que se coloca la muestra. Coloque la muestra en el cartón de modo que el borde posterior de la muestra esté situado aproximadamente a 0,6 cm (1/4 pulg.) del borde del cartón. El borde anterior de la muestra se pega con cinta adhesiva al cartón y a la mesa de modo que el borde opuesto (posterior) del cartón queda colocado en el borde de la mesa.

55 En este momento, habrá 3 muestras con una primera superficie "fuera" en el cartón y (opcionalmente) 3 muestras con una segunda superficie "fuera" en el cartón.

ii. Preparación del fieltro

Obtenga una pieza de 76,2 cm x 101,6 cm (30 pulg. x 40 pulg.) de cartón Crescent n.º 300, de Cordage Inc. (800 E. Ross Road, Cincinnati, Ohio, 45217). Utilizando un cortador de papel, recorte seis trozos de cartón de dimensiones de 5,7 cm x 18,4 cm (2,25 pulg. x 7,25 pulg.). Dibuje dos líneas paralelas a la dimensión corta y hacia abajo 2,9 cm (1,125 pulg.) desde los bordes situados más arriba y más abajo de la cara blanca del cartón. Marque cuidadosamente la longitud de la línea con una cuchilla de afeitar utilizando un borde recto como guía. Márquelo hasta una profundidad de aproximadamente la mitad a través del espesor de la hoja. Este ranurado permite que la combinación de fieltro/cartón encaje de forma ajustada alrededor del peso del analizador Sutherland Rub. Dibuje una flecha que transcurra paralela a la dimensión larga del cartón en esta cara marcada del cartón.

Recorte seis trozos de fieltro negro (F-55 o equivalente de New England Gasket, 550 Broad Street, Bristol, Conn. 06010) de dimensiones 5,7 cm x 21,6 cm x 0,2 cm (2,25 pulg. x 8,5 pulg. x 0,0625 pulg.). Coloque el fieltro sobre la parte superior de la cara verde no marcada del cartón, de manera que los bordes largos del fieltro y del cartón estén paralelos y alineados. Permita también que aproximadamente 1,3 cm (0,5 pulg.) del fieltro negro sobresalgan por encima de los bordes más superior e inferior del cartón. Doblar de forma ajustada ambos bordes de fieltro que sobresalen por encima sobre la cara posterior del cartón con cinta de tipo Scotch, de forma alternativa, el fieltro puede encajar de forma ajustada en el cartón al unir la combinación de fieltro/cartón al peso, que se describe a continuación. Prepare un total de seis de estas combinaciones de fieltro/cartón.

Para realizar el ensayo de deshilachado/formación de bolitas, la combinación de fieltro/cartón incluye una tira de 22,9 cm (9 pulg. de cinta de tipo Scotch (anchura de 1,9 cm (0,75 pulg.)) que se coloca a lo largo de cada borde del fieltro (en paralelo a la cara larga del fieltro) en la cara del fieltro que estará en contacto con la muestra. El fieltro al que no se aplica la cinta adhesiva entre las dos tiras de cinta tiene una anchura de entre 18-21 mm. Se colocan tres marcas en una de las tiras de cinta a 0, 4 y 8 centímetros del borde posterior del fieltro.

Todas las muestras deben analizarse con el mismo lote de fieltro.

iii. Componente de fieltro/cartón/peso

La combinación de fieltro/cartón se asocia a un peso. El peso puede incluir un dispositivo de sujeción para unir la combinación de fieltro/cartón al peso. El peso y cualquier dispositivo de sujeción totalizan 2,27 kg, cinco (5) libras. El peso es comercializado por Danilee Company, San Antonio, TX. El peso tiene un área de contacto eficaz de 25,81 cm² (4 pulg.²) y proporciona una presión de contacto de aproximadamente 8,6 kPa (1,25 psi).

iv. Realización del ensayo de deshilachado/ bolitas en seco

La cantidad de deshilachados en seco y/o bolitas en seco generada a partir de un producto fibroso según la presente invención se determina mediante un analizador Sutherland Rub (comercializado por Danilee Company, San Antonio, TX). Este analizador usa un motor para frotar el componente de fieltro/cartón/peso 5 veces (hacia atrás y hacia delante) sobre el producto fibroso, con el producto fibroso retenido en una posición estacionaria. Se mide el valor de gris del fieltro antes y después del ensayo de frotado. La diferencia entre estos dos valores de gris se usa a continuación para calcular un valor de deshilachados en seco y/o un valor de bolitas en seco.

Antes de su uso hay que calibrar el Sutherland Rub Tester. En primer lugar, encienda el analizador Sutherland Rub presionando el botón de "reinicio". Ajuste el analizador para que realice 5 pasadas en la menor de las dos velocidades. Una pasada es un movimiento único y completo hacia delante y en sentido inverso del peso. El extremo del bloque de frotado debería estar en la posición más cercana al usuario al inicio y al final de cada ensayo.

Prepare una muestra de calibración en el cartón tal como se ha descrito anteriormente. Además, prepare un fieltro de calibración en el cartón tal como se ha descrito anteriormente. Ambos artículos de calibración serán usados para la calibración del instrumento y no serán usados en la captación de datos de las muestras reales.

Coloque la combinación de muestra/cartón de calibración en la placa base del analizador deslizando los orificios en el cartón sobre los pasadores de sujeción. Los pasadores de sujeción evitan que la muestra se mueva durante el ensayo. Enganche la combinación de fieltro/cartón de calibración al componente de peso descrito anteriormente con la cara del cartón en contacto con las almohadillas del peso. Asegúrese que la combinación de fieltro/cartón de calibración está apoyada plana contra el peso. Enganche este peso con cuidado al brazo analizador del analizador Sutherland Rub, colocándolo en la parte superior de la combinación de muestra/cartón de calibración. El fieltro de calibración debe quedar apoyado al nivel de la muestra de calibración y debe estar 100% en contacto con la superficie de la muestra de calibración. Active el analizador Sutherland Rub presionando el botón de "inicio".

Mantenga un recuento del número de pasadas y observe y haga una nota mental de la posición de inicio y detención del peso cubierto con el fieltro de calibración con respecto a la muestra de calibración. Si el número total de pasadas es cinco y la posición del peso cubierto con el fieltro de calibración es la misma al final que en el inicio del ensayo, el analizador está calibrado y listo para ser usado. Si el número total de pasadas no es cinco o las posiciones de inicio y final del peso

cubierto con el fieltro de calibración son diferentes, el instrumento requerirá mantenimiento y/o recalibración. Durante el ensayo real de las muestras, controle y observe el recuento de pasadas y los puntos de inicio y final del peso cubierto con el fieltro.

v. Realización del ensayo de deshilachado/ bolitas en húmedo

- 5 Los deshilachados/bolitas en húmedo se determinan tirando un componente húmedo de fieltro/cartón/peso sobre una muestra durante una pasada.

Para humedecer el fieltro, vierta con una pipeta 0,6 ml de agua desionizada en el fieltro, distribuyendo el agua de la forma más uniforme posible entre las marcas de 4 cm y 8 cm representadas en la cinta unida al fieltro. Espere 10 segundos y luego coloque el componente de fieltro/cartón/peso en el centro de la muestra. Después de 1 segundo, tire horizontalmente del componente de fieltro/cartón/peso por el borde anterior hasta que el componente de fieltro/cartón/peso esté completamente fuera de la mesa. Tire del peso evitando aplicar cualquier fuerza adicional en el componente de fieltro/cartón/peso que no sea la fuerza de tracción horizontal. El proceso de tirar del componente de fieltro/cartón/peso tarda aproximadamente de 0,5 a 1,5 segundos. El proceso de tirar debería producirse como un movimiento sustancialmente continuo o continuo.

- 10
15 Retire cuidadosamente la combinación de fieltro/cartón del componente de fieltro/cartón/peso y permita que se seque antes de capturar la imagen. A continuación, complete las operaciones y cálculos de análisis de imágenes sobre el fieltro y/o la muestra tal como se describe a continuación.

vi. Captura de imágenes

- 20 Las imágenes del fieltro (no ensayado), la muestra (no ensayada) y el fieltro (ensayado) se capturan usando una cámara digital Nikon (DIX) con una lente Nikon Nikkor 24-85 mm f2.8-f4 D 1F AF (ajustada a un zoom máximo de 85 mm) y software de captura Nikon instalado en un ordenador adecuado. Tal como se muestra esquemáticamente en la Fig. 2, la cámara 22 está unida a un equipo de base/iluminación de cámara Kodak (no mostrado) que tiene cuatro lámparas incandescentes 24 (Polaroid MP-4 Land Camera, modelo 44-22, 120 voltios, de 150 vatios cada una) que están orientadas hacia el fieltro 26, que está colocado 31 cm (12,2 pulg.) debajo de las lentes de la cámara montada. Las lámparas incandescentes 24 individuales están colocadas a 27,94 cm (11 pulgadas) entre sí. Cada par de lámparas incandescentes 24 está colocado a 88,9 cm (35 pulgadas) entre sí. Las lámparas incandescentes 24 están colocadas 56,83 cm (22 3/8 pulgadas) sobre el fieltro 26. La cámara está conectada al ordenador a través de un cable adecuado. La cámara debería encenderse en modo PC. Accione el botón de macro en la lente de la cámara y accione el interruptor hasta la marca naranja en la base de la lente. Ajuste el zoom a su nivel máximo de 85 mm. Desactive la función de autofocus. El software de captura Nikon debe estar en funcionamiento para capturar las imágenes. La configuración del software de captura Nikon es la siguiente: Exposición 1 – modo de exposición manual, velocidad del obturador 1/30 segundo, apertura f/6,3 y 0EV para la compensación de la exposición; Exposición 2 – modo de centrado ponderado, sensibilidad ISO 125 y balance de blanco incandescente: configuración de almacenamiento – formato de datos en hilera (12 bit), sin compresión, tipo de imagen en color y tamaño de imagen grande (3008 x 1960); Mecánica – modo de un solo disparo, modo de área de área única AF, modo de enfoque manual. Una combinación de fieltro/cartón de calibración se coloca debajo de la cámara, de modo que el fieltro queda centrado debajo de la lente de la cámara. Enfoque manualmente el fieltro con la cámara. Tome una imagen. La diferencia de exposición debe estar en el intervalo de +2,5 a +2,75. Guardar la imagen como archivo TIFF (RGB) de 8 bit. Esta imagen se usa para realizar los cálculos de deshilachado y formación de bolitas en el software de análisis de imágenes (Optimas 6.5). Es necesario capturar de la misma manera imágenes adicionales de la combinación de muestra/cartón (no ensayada) y de la combinación de fieltro/cartón (ensayada). Además, se toma una imagen de un estándar de longitud conocida (p. ej., una regla) (la diferencia de exposición no importa en esta imagen).

vii. Análisis de imágenes

- 45 Las imágenes capturadas se analizan usando el software de análisis de imágenes Optimas 6.5, comercializado por Media Cybernetics, L.P. Tal como se muestra en la presente memoria, los parámetros de ajuste de visualización deben cumplirse estrictamente para obtener unos resultados de valor de deshilachados y de valor de bolitas que pueden compararse significativamente.

En primer lugar, se introduce una imagen con un estándar de longitud conocida (p. ej., una regla) en Optimas y se usa para calibrar las unidades de longitud (milímetros en este caso).

- 50 Para realizar un ensayo en seco, la imagen de fieltro ensayado tiene una región de interés (área ROI) de aproximadamente 4510 mm² (82 mm por 55 mm). El área ROI exacta se mide y graba (nombre de la variable: área ROI).

Para realizar un ensayo de deshilachado/bolitas en húmedo, la imagen de fieltro ensayado tiene 2 regiones de interés (áreas ROI):

- 55 1) la región “humedecida” (entre las marcas de 4-8 cm de la cinta) y 2) la región “arrastrada” (entre las marcas de 0-4 cm de la cinta). Cada área ROI tiene aproximadamente 608 mm² (38 mm x 16 mm). El área ROI exacta se mide y graba (nombre de la variable: área ROI).

Se abre una imagen de un fieltro negro no ensayado y se mide y graba el valor de gris promedio (usando la misma ROI del fieltro no ensayado que en el fieltro ensayado) (nombre de la variable: valor de gris promedio del fieltro no ensayado).

- 5 La luminancia de la muestra ensayada está saturada en blanco (valor de gris = 255) y es constante para las muestras de interés. Si se cree que es diferente, mida la muestra ensayada de manera similar a como se ha hecho en el fieltro no ensayado y grábela (nombre de la variable: valor de gris promedio de la muestra no ensayada).

El umbral de luminancia se calcula como el promedio numérico del promedio de valor de gris del fieltro no ensayado y el promedio de valor de gris de la muestra no ensayada.

- 10 Se abre la imagen del fieltro ensayado y se crea la ROI, colocándola de forma adecuada de modo que la ROI rodee la región de la imagen de fieltro ensayado a analizar. Se graba la luminancia promedio de la ROI (nombre de la variable: valor de gris promedio de la ROI).

- 15 Las bolitas se determinan de la siguiente forma. Optimas crea líneas límite en la imagen allí donde los valores de luminancia de pixel atraviesan el valor umbral (p. ej., si el umbral es un valor de gris de 155, se crean líneas límite allí donde están los píxeles de mayor y menor valor en cada lado). El criterio para determinar una bolita es que la misma debe tener una luminancia promedio superior al valor umbral y tener una longitud de perímetro superior a 2 mm para bolitas en seco y a 0,5 mm para bolitas en húmedo. Se suman las áreas de las bolitas presentes en la ROI (nombre de la variable: Área total con bolitas).

viii. Cálculos

- 20 Los datos obtenidos del análisis de imágenes se usan en los siguientes cálculos:

Área con bolitas % = Área total con bolitas / área de la ROI

Tamaño promedio bolitas (promedio ponderado área, mm²) = $\Sigma (\text{Área con bolitas})^2 / \text{Área total con bolitas}$

valor deshilachado = promedio valor de gris de fieltro sin bolitas – promedio valor de gris de fieltro no ensayado

- 25 en donde: promedio valor de gris de fieltro sin bolitas = $[(\text{promedio valor de gris de ROI} * \text{área ROI}) - (\text{promedio valor de gris con bolitas} * \text{área con bolitas})] / \text{Área total sin bolitas}$

Área total con deshilachados & Puntuación de bolitas = ROI promedio valor de gris - valor de gris del fieltro no ensayado

- 30 Tomando el promedio del valor de deshilachado en la superficie de la primera cara y la superficie del segunda cara, se obtiene el deshilachado que es aplicable en la tela o producto específico. En otras palabras, para calcular el valor de deshilachado, se usa la siguiente fórmula:

Valor deshilachado en seco =
$$\frac{\text{Valor deshilachado en seco, 1ª cara} + \text{Valor deshilachado en seco, 2ª cara}}{2}$$

% área bolitas en seco =
$$\frac{\% \text{ área bolitas en seco, 1ª cara} + \% \text{ área bolitas en seco, 2ª cara}}{2}$$

- 35 Valor deshilachado en húmedo =
$$\frac{[(\text{Valor deshilachado área humedecida} + \text{Valor deshilachado área arrastrada})1ª \text{ cara} + (\text{Valor deshilachado área humedecida} + \text{Valor deshilachado área arrastrada})2ª \text{ cara}]}{2}$$

% área bolitas en húmedo =
$$\frac{[(\% \text{ área bolitas área humedecida} + \% \text{ área bolitas área arrastrada})1ª \text{ cara} + (\% \text{ área bolitas área humedecida} + \% \text{ área bolitas área arrastrada})2ª \text{ cara}]}{2}$$

- 40

B. Método de ensayo de medición de la viscosidad de cizallamiento de una composición de polímero fundido

- 45 La viscosidad de cizallamiento de una composición de polímero fundido de la presente invención se mide usando un reómetro capilar Goettfert Rheograph 6000, fabricado por Goettfert USA, de Rock Hill SC, EE. UU. Las mediciones se realizan utilizando una matriz capilar que tiene un diámetro D de 1,0 mm y una longitud L de 30 mm (es decir, L/D = 30). La matriz está unida al extremo inferior del cilindro de 20 mm del reómetro que se mantiene a una temperatura de ensayo de la matriz de 75 °C. A una temperatura de ensayo precalentada hasta la de la matriz, se carga una muestra de 60 g de la composición de polímero fundido en la sección del cilindro del reómetro. Se elimina de la muestra cualquier aire atrapado. Se empuja la muestra desde el cilindro a través de la matriz capilar a una serie de velocidades

elegidas de entre 1000 y 10.000 segundos⁻¹. La viscosidad aparente bajo esfuerzo de cizalla puede ser calculada con el software del reómetro a partir de la caída de presión que sufre la muestra cuando esta pasa desde el cilindro a través de la matriz capilar y el caudal de la muestra a través de la matriz capilar. El log (viscosidad aparente bajo esfuerzo de cizalla) puede ser representado frente al log (velocidad de cizallamiento) y la gráfica puede ser ajustada mediante la ley de potencia según la fórmula

$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$, en donde K es la constante de viscosidad del material, n es el índice de dilución del material y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizallamiento. La viscosidad aparente bajo esfuerzo de cizalla mencionada de la composición de la presente invención se calcula mediante interpolación a una velocidad de cizallamiento de 3000 s⁻¹ utilizando la relación de la ley de potencia.

C. Método de ensayo del cambio de viscosidad de cizallamiento

Se miden las viscosidades de tres muestras de una única composición que contiene polímero fundido de la presente invención que comprende un sistema de reticulación que debe ser analizado llenando tres jeringas de 60 cc; se mide inmediatamente la viscosidad de cizallamiento de una muestra (viscosidad de cizallamiento inicial) (aproximadamente después de 10 minutos desde el momento en que se coloca la muestra en el reómetro para obtener la primera lectura) según la viscosidad de cizallamiento del método de ensayo de una composición que contiene polímero fundido. Si la viscosidad de cizallamiento inicial de la primera muestra no está dentro del intervalo de 5-8 pascales×segundo, medida a una velocidad de cizallamiento de 3000 s⁻¹, entonces es necesario ajustar la composición fundida de un único polímero de modo que la viscosidad de cizallamiento inicial de la composición fundida de un único polímero esté dentro del intervalo de 5-8 pascales×segundo, medida a una velocidad de cizallamiento de 3000 s⁻¹, repitiéndose posteriormente este método de ensayo del cambio de viscosidad de cizallamiento. Una vez la viscosidad de cizallamiento inicial de la composición de polímero fundido está dentro del intervalo de 5-8 pascales×segundo, medida a una velocidad de cizallamiento de 3000 s⁻¹, entonces se miden las otras dos muestras mediante el mismo método de ensayo después de ser almacenadas en un horno de convección a 80 °C durante 70 y 130 minutos, respectivamente. El valor de la viscosidad de cizallamiento a 3000 s⁻¹ para las muestras de 70 y 130 minutos se divide entre la viscosidad de cizallamiento inicial para obtener el cambio de viscosidad de cizallamiento normalizado para las muestras de 70 y 130 minutos. Si el cambio de viscosidad de cizallamiento normalizado es 1,3 veces mayor o superior después de 70 minutos y/o es 2 veces mayor o superior después de 130 minutos, el sistema de reticulación en la composición de polímero fundido es inaceptable y, por lo tanto, no está dentro del alcance de la presente invención. No obstante, si el cambio de viscosidad de cizallamiento normalizado es menos de 1,3 veces mayor después de 70 minutos y/o (preferiblemente y) es menos de 2 veces mayor después de 130 minutos, el sistema de reticulación no es inaceptable y, por lo tanto, está dentro del alcance de la presente invención con respecto a las composiciones de polímero fundido que comprenden el sistema de reticulación. Preferiblemente, el sistema de reticulación es aceptable con respecto a las estructuras poliméricas derivadas de composiciones de polímero fundido que comprenden el sistema de reticulación según se determina mediante el método de ensayo de resistencia a la tracción en húmedo total.

Preferiblemente, el cambio de viscosidad de cizallamiento normalizado será menos de 1,2 veces después de 70 minutos y/o menos de 1,7 veces después de 130 minutos; más preferiblemente menos de 1,1 veces después de 70 minutos y/o menos de 1,4 veces después de 130 minutos.

D. Método de ensayo de la resistencia a la tracción total en húmedo inicial

Se usa un modulómetro electrónico (Thwing-Albert EJA Materials Tester, Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Rd., Philadelphia, Pa., 19154) y se hace funcionar a una velocidad de cruceta de aproximadamente 10,16 cm (4,0 pulg.) por minuto y una longitud de referencia de aproximadamente 2,54 cm (1,0 pulgada), usando una tira de una estructura polimérica de 2,54 cm (1 pulgada) de anchura y una longitud superior a 7,6 cm (3 pulgadas). Los dos extremos de la tira se colocan en las mordazas superiores de la máquina y el centro de la tira se coloca alrededor de un pivote de acero inoxidable (0,5 cm de diámetro). Después de verificar que la tira está doblada de forma uniforme alrededor del pivote de acero, la tira se sumerge en agua destilada a aproximadamente 20 °C durante un tiempo de remojo de 5 segundos antes de iniciar el movimiento de cruceta. El resultado inicial del ensayo es un conjunto ordenado de datos en forma de carga (gramos fuerza) frente a desplazamiento de cruceta (centímetros a partir del punto inicial).

La muestra se analiza en dos orientaciones, mencionadas aquí como MD (dirección de la máquina, es decir, en la dirección de la bobina de enrollado continuo y de la formación de tejido) y CD (dirección transversal a la máquina, es decir, a 90° con respecto a MD). Las resistencias a la tracción en húmedo en MD y CD se determinan utilizando el equipo anterior y los cálculos se realizan de la siguiente manera:

$$\text{Resistencia a la tracción total en húmedo inicial} = \text{ITWT (g/pulgada)} = \text{Carga pico}_{\text{MD}} (\text{g}) / 2 (\text{pulgada}_{\text{anchura}}) + \text{Carga pico}_{\text{CD}} (\text{g}) / 2 (\text{pulgada}_{\text{anchura}})$$

El valor de la resistencia a la tracción total en húmedo inicial es después normalizado para el peso por unidad de superficie de la tira en la cual ha sido analizado. El peso por unidad de superficie normalizado utilizado es 36 g/m², que se calcula de la forma siguiente:

$$\{\text{ITWT}\} \text{ normalizado} = \{\text{ITWT}\} * 36 (\text{g/m}^2) / \text{peso por unidad de superficie de tira (g/m}^2)$$

- 5 Si la resistencia a la tracción en húmedo total inicial de una estructura polimérica, especialmente una estructura fibrosa y/o un producto fibroso que comprende una estructura polimérica que comprende un sistema de reticulación de la presente invención, es de al menos 3 g/2,54 cm (3 g/pulgada) y/o de al menos 4 g/2,54 cm (4 g/pulgada) y/o de al menos 5 g/2,54 cm (5 g/pulgada), el sistema de reticulación es aceptable y está dentro del alcance de la presente invención, además de su estructura polimérica y/o estructura fibrosa y/o producto fibroso correspondiente.

E. Método de ensayo de diámetro de fibra

- 10 Una estructura polimérica que comprende fibras con un peso base adecuado (aproximadamente de 5 a 20 gramos/metro cuadrado) se corta en forma rectangular, aproximadamente de 20 mm por 35 mm. La muestra después se recubre con una cámara de deposición SEM (EMS Inc, PA, EE.UU.) con oro para hacer que las fibras sean relativamente opacas. El espesor típico de recubrimiento está entre 50 nm y 250 nm. La muestra es después montada entre dos portaobjetos de microscopio convencionales que a continuación se aprietan entre sí con pequeños clips. La muestra se analiza utilizando un objetivo 10X en un microscopio Olympus BHS con la lente para colimar la luz del microscopio desplazada al máximo con respecto a la lente del objetivo. Las imágenes son capturadas utilizando una cámara digital Nikon D1. Para calibrar las
- 15 distancias espaciales de las imágenes se utiliza un micrómetro de microscopio de vidrio. La resolución aproximada de las imágenes es 1 μm /pixel. En el histograma de intensidad las imágenes de forma típica mostrarán una distribución bimodal clara que se corresponde con las fibras y el fondo. Los ajustes de la cámara o los diferentes pesos por unidad de superficie se utilizan para conseguir una distribución bimodal aceptable. De forma típica se toman 10 imágenes por muestra y a continuación se promedian los resultados de estas.
- 20 Las imágenes se analizan de manera similar a la descrita por B. Pourdeyhimi, R. y R. Dent en "Measuring fiber diameter distribution in nonwovens" (Textile Res. j. 69(4) 233-236, 1999). Las imágenes digitales son analizadas por ordenador utilizando el MATLAB (versión 6,3) y el MATLAB Image Processing Tool Box (versión 3). La imagen primero se convierte en una escala de grises. La imagen después se binariza en píxeles negros y blancos utilizando un valor umbral que minimiza la varianza dentro de una misma clase de los píxeles negros y blancos umbralizados. Una vez que la imagen
- 25 está binarizada, se esqueletiza la imagen para localizar el centro de cada fibra en la imagen. También se calcula la transformada de la distancia de la imagen binarizada. El producto escalar de la imagen esqueletizada y el mapa de distancia proporciona una imagen cuya intensidad de pixel es cero o es el radio de la fibra en esa posición. Los píxeles que se encuentran dentro de un radio de la unión entre dos fibras solapadas no son contabilizados si la distancia que representan es menor que el radio de la unión. Los restantes píxeles son después utilizados para calcular un histograma
- 30 ponderado en longitud de los diámetros de fibra contenidos en la imagen.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una estructura fibrosa que comprende una estructura polimérica, comprendiendo el método las etapas de:
 - a. proporcionar una composición de polímero no de tipo PVOH fundido que comprende un polímero de hidroxilo que contiene más de 10% en peso de grupo hidroxilo, comprendiendo dicho polímero de hidroxilo almidón y/o un derivado de almidón, y
 - b. procesar por polimerización la composición de polímero no de tipo PVOH fundido para formar una estructura polimérica en forma de fibra; e
 - c. incorporar la estructura polimérica en forma de fibra en una estructura fibrosa;
 - d. densificar diferencialmente la estructura fibrosa de manera que dos o más regiones presenten densidades diferentes entre sí, poniendo en contacto la estructura fibrosa con un elemento que proporciona estructura que comprende un diseño en presencia de humedad y aplicando una fuerza a la estructura fibrosa y/o elemento que proporciona estructura de manera que la estructura fibrosa tome la forma del diseño del elemento que proporciona estructura para formar una estructura polimérica densificada diferencialmente, o incluyendo la estructura fibrosa entre dos cintas en presencia de humedad, en donde al menos una de las cintas es una cinta estructurada que comprende un diseño y aplicar una fuerza a al menos una de dichas cintas de manera que la estructura fibrosa tome la forma del diseño de la cinta estructurada para formar una estructura polimérica densificada diferencialmente;

en donde la estructura fibrosa presenta una resistencia a carga punta de al menos 5% y/o una resistencia a carga de rotura de al menos 10% medida por los métodos descritos en el apartado "Definiciones" en una cámara acondicionada a una temperatura de $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa del $50\% \pm 10\%$ en una muestra acondicionada en una cámara acondicionada a una temperatura de $23\text{ }^{\circ}\text{C}\pm 2,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una humedad relativa de $50\% \pm 10\%$ durante 24 horas antes de la prueba.
2. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polímero hidroxilado procesado no de tipo PVOH además comprende un sistema de reticulación que comprende un agente de reticulación, en la que el polímero hidroxilado es reticulado por el agente de reticulación de modo que la estructura polimérica en su conjunto no presenta un punto de fusión.
3. El método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fibra fabricada con la estructura polimérica presenta un diámetro de fibra inferior a $50\text{ }\mu\text{m}$.
4. El método según la reivindicación 1, en el que la estructura fibrosa comprende dos o más fibras, al menos una de las cuales comprende dicha estructura polimérica en forma de fibra.

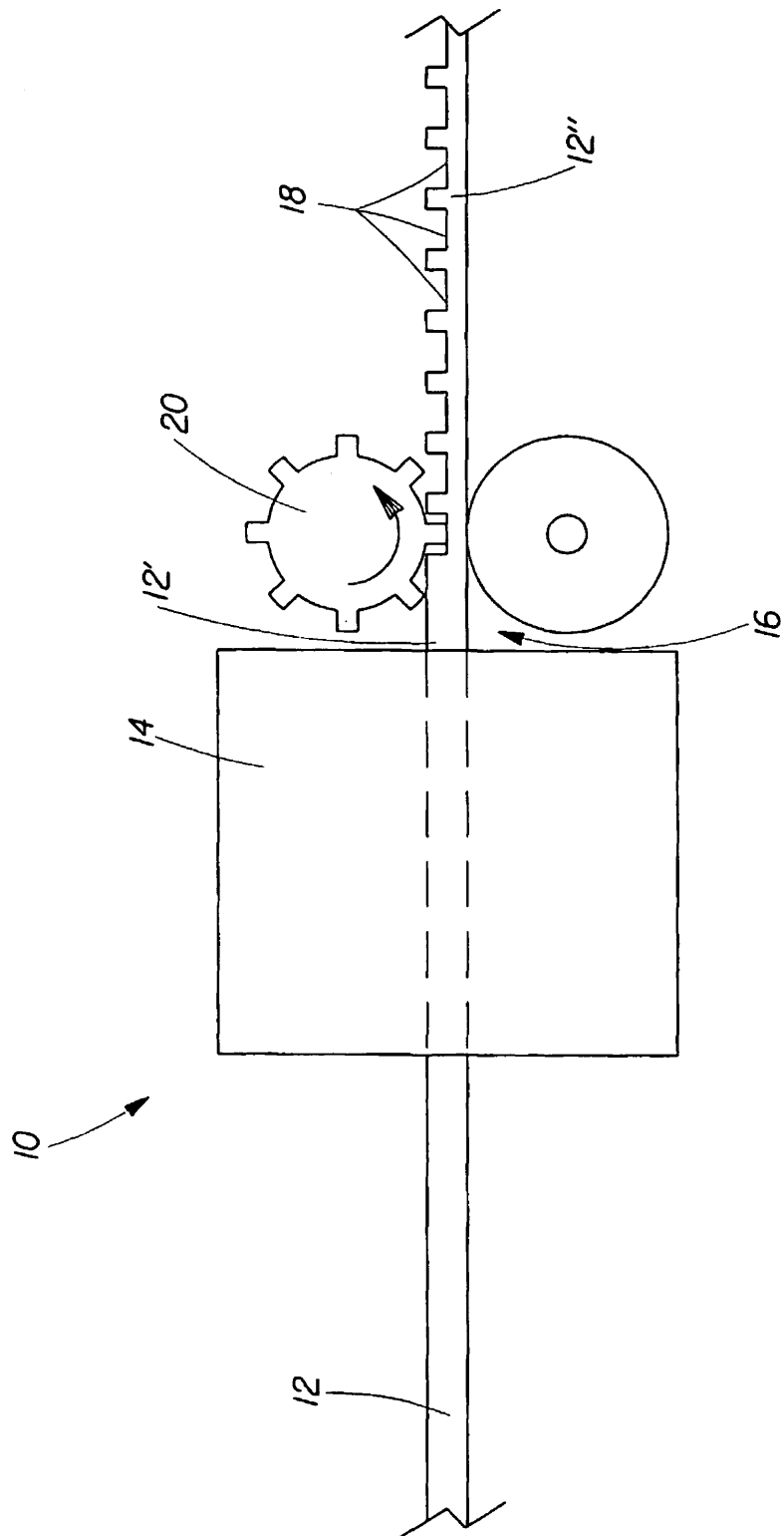


Fig. 1

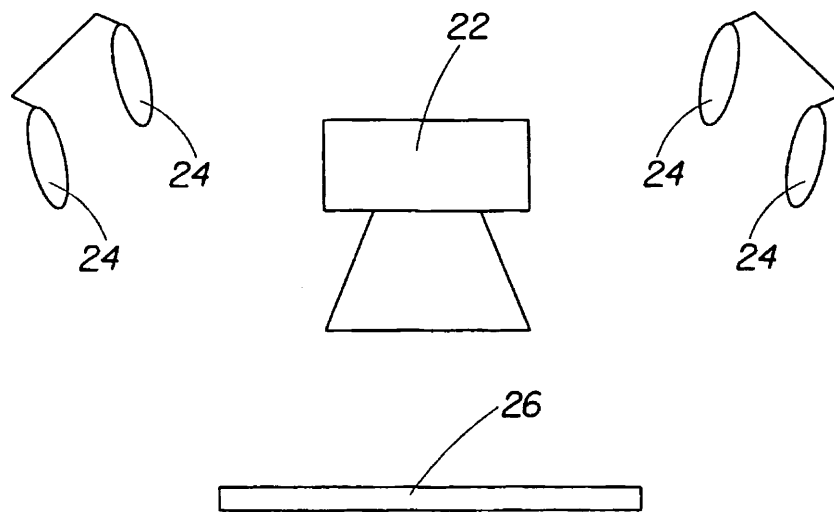


Fig. 2