

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 578**

51 Int. Cl.:

**D21C 9/16** (2006.01)

**D21H 11/16** (2006.01)

**A61F 13/15** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06752181 .5**

96 Fecha de presentación: **02.05.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1907623**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2008**

54 Título: **Materiales lignocelulósicos y los productos obtenidos a partir de éstos**

30 Prioridad:  
**02.05.2005 US 676828 P**  
**19.01.2006 US 760073 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**26.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**26.07.2012**

73 Titular/es:  
**INTERNATIONAL PAPER COMPANY**  
**400 ATLANTIC STREET**  
**STAMFORD, CT 06921, US**

72 Inventor/es:  
**TAN, Zheng;**  
**LORENZONI, Damaris;**  
**GOYAL, Gopal y**  
**YANG, Sen**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 385 578 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

Materiales lignocelulósicos y los productos obtenidos a partir de éstos

### Solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente de Estados Unidos número de serie 60/676.828 presentada el 2 de mayo de 2005 y de la solicitud de patente de Estados Unidos número de serie 60/760.073 presentada el 19 de enero de 2006.

### Antecedentes de la invención

10 Se han usado pastas de celulosa en una diversidad de productos absorbentes de higiene personal o cuidados médicos, por ejemplo, pañales o artículos para la incontinencia. Una cuestión importante de estas aplicaciones es el olor causado por los fluidos corporales. En el caso de pañales, el olor a amoníaco procedente de la orina es el problema principal. En otras aplicaciones, los malos olores pueden ser producidos por otras sustancias nitrogenadas o azufrosas.

15 Por la bibliografía se sabe que se ha usado una diversidad de aditivos para absorber los olores. Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 6.765.042 y 6.852.904 y la solicitud de patente de Estados Unidos número 00268281A1.

El documento US 2005/0061455 describe un proceso que comprende tratar una pasta celulósica con peróxido de hidrógeno en presencia de un metal de transición como catalizador.

### Resumen de la invención

20 Un aspecto de esta invención se refiere a un proceso de acuerdo con la presente reivindicación 1, que comprende tratar un material lignocelulósico, preferiblemente en forma de fibras o partículas, y más preferiblemente una pasta de coníferas, una pasta de frondosas o una combinación de las mismas, en presencia de un metal de transición como catalizador, con un agente oxidante seleccionado del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, hipoclorito, dióxido de cloro, ácido hipocloroso y cualquier combinación de los mismos, para formar un material lignocelulósico tratado que tiene una viscosidad igual o menor que aproximadamente 17 cp y que tiene  
25 preferiblemente grupos funcionales reductores seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído, como hemiacetales, que predominan en la posición C1. En la presente memoria, el término "material lignocelulósico" significa un material orgánico polimérico u oligomérico que tiene unidades sustituidas o no sustituidas de hidratos de carbono (como glucosa, manosa, xilosa, arabinosa, galactosa, etc.) como, por ejemplo, celulosa, hemicelulosa y polisacáridos. En la presente memoria, el término "predominan" significa más de 50%  
30 basado en el peso total de grupos funcionales reductores. En las realizaciones preferidas de la invención, el material lignocelulósico tratado tiene un índice de cobre mayor que aproximadamente 0,5 y/o un contenido de carboxilo mayor que aproximadamente 3,5 meq/100 gramos.

Otro aspecto de la invención se refiere a un material lignocelulósico de acuerdo con la presente reivindicación 24. Preferiblemente el material tiene grupos finales reductores seleccionados del grupo que consiste en grupos  
35 funcionales aldehído y del tipo aldehído, como hemiacetales, que predominan en la posición C1, esto es, por lo menos aproximadamente el 50% basado en el número total de grupos aldehídos y grupos funcionales del tipo aldehído contenidos en el material lignocelulósico tratado. La cantidad de grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído en la posición C1 es preferiblemente mayor que aproximadamente 75%, más preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 80% y lo más preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 90%, basado en la  
40 cantidad total de grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído contenidos en el material lignocelulósico tratado. En la realización de elección, la cantidad de grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído que están en la posición C1 es aproximadamente 95%. En las realizaciones preferidas de la invención, preferiblemente el material lignocelulósico tratado tiene un índice de cobre mayor que aproximadamente 4 y/o un contenido de carboxilo mayor que aproximadamente 4,5 meq/100 gramos.

45 Los materiales lignocelulósicos tratados de esta invención presentan una o más propiedades beneficiosas. Por ejemplo, los materiales pueden presentar propiedades de control de olores. Sin desear estar ligado por teoría alguna, se cree que algunos materiales controlan olores porque forman complejos con materiales odoríferos como, por ejemplo, amoníaco procedente de la orina y/o porque inhiben el desarrollo de bacterias que convierten la urea en amoníaco. Las características de control de olores de estos materiales lignocelulósicos, especialmente pastas de  
50 celulosa, los hacen especialmente útiles en la construcción de artículos absorbentes de higiene personal, como pañales, artículos de higiene femenina, productos para la incontinencia de adultos, etc., con o sin partículas superabsorbentes. Ciertas realizaciones del material lignocelulósico tratado de esta invención presentan buenas propiedades de resistencia en húmedo y/o drenaje. Sorprendentemente, otras realizaciones de la invención en las que el material lignocelulósico es pasta de celulosa conservan todavía inalteradas la mayoría de las propiedades  
55 mecánicas en comparación con las de pasta no tratada, excepto con la posible excepción de la resistencia al rasgado.

También otro aspecto de esta invención se refiere a un artículo de higiene personal para absorber fluidos, de acuerdo con la presente reivindicación 25, comprendiendo el artículo:

- por lo menos una capa superior permeable a fluidos y por lo menos una capa soporte sustancialmente impermeable a fluidos, y
- 5 – una capa intermedia de material absorbente, interpuesta entre la capa superior y la capa soporte, comprendiendo el citado material absorbente el material lignocelulósico tratado de acuerdo con la presente reivindicación 24.

También otro aspecto de esta invención se refiere a un método para fabricar un material compuesto absorbente útil para artículos de higiene personal, de acuerdo con la presente reivindicación 26, método que comprende:

- 10 – desfibrar en seco el material lignocelulósico tratado de acuerdo con la presente reivindicación 24, para formar un material absorbente compuesto de pasta de madera del tipo de pasta fluff,
- proporcionar por lo menos una capa superior permeable a fluidos y por lo menos una capa soporte sustancialmente impermeable a fluidos, e
- interponer el material absorbente entre la capa superior y la capa soporte.

15 También otro aspecto de esta invención se refiere a un proceso de fabricación de papel o cartón de acuerdo con la presente reivindicación 27, proceso que comprende las etapas de:

- (a) formar una suspensión acuosa de pasta papelera que comprende pasta de acuerdo con la presente reivindicación 24,
- 20 (b) depositar la citada suspensión de pasta sobre la malla de formación de una máquina de fabricación de papel para formar una hoja continua húmeda de papel, y
- (c) secar la citada hoja continua húmeda de papel o cartón para formar un papel o cartón seco.

También otro aspecto de esta invención se refiere a un papel o cartón que comprende pasta de acuerdo con la presente reivindicación 24.

### **Descripción detallada de la invención**

25 Un aspecto de esta invención se refiere a un proceso de acuerdo con la presente reivindicación 1, proceso que comprende tratar un material lignocelulósico, preferiblemente pasta de madera, en presencia de un metal de transición como catalizador, con un agente oxidante seleccionado del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro, hipoclorito, ácido hipocloroso y cualquier combinación de los mismos.

30 El material lignocelulósico puede estar en forma de fibras o de partículas como, por ejemplo, fibras y finos de pasta y otros fragmentos de pasta, hemicelulosa, almidón y partículas y polvos de polisacáridos. El material lignocelulósico también puede estar en solución como, por ejemplo, soluciones de derivados de celulosa, como carboximetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, etc.

35 El tipo de material lignocelulósico usado en el proceso de esta invención no es crítico y se puede usar cualquiera de dichos materiales. Por ejemplo, materiales lignocelulósicos útiles incluyen los derivados de fuentes conocidas de dichos materiales como, por ejemplo, plantas. Ejemplos ilustrativos de materiales lignocelulósicos útiles son polisacáridos, como almidones. Los almidones útiles para la práctica de esta invención son hidratos de carbono naturales o sintetizados en maíz, tapioca, patata y otras plantas por polimerización de unidades de dextrosa. En la práctica de esta invención se pueden usar todos estos almidones y formas modificadas de los mismos, como acetatos de almidón, ésteres de almidón, éteres de almidón, fosfatos de almidón, xantatos de almidón, almidones aniónicos, almidones catiónicos, etc., que se pueden obtener por reacción del almidón con un reactivo químico adecuado o con un agente enzimático. Polisacáridos útiles pueden ser hemicelulosa extraída de la madera antes de ser lejiada o extraída de las fibras de pasta después de ser lejiada y pueden ser gránulos de fibras de maíz que pueden estar enriquecidos con xilanos, celulosas, almidones o con una combinación de dos o más de cualquiera de ellos. También ejemplos ilustrativos de materiales lignocelulósicos para uso en la práctica del proceso de esta invención son fibras de pasta usadas en la formación de tejidos, toallas, pañales y productos higiénicos femeninos y para la incontinencia de adultos y usados para fabricar otros tipos de productos de pasta, papel y cartón. Dichas fibras de pasta incluyen las obtenidas de maderas frondosas, maderas coníferas o de una combinación de maderas frondosas y maderas coníferas, preparadas para uso en una suspensión de pasta papelera por cualquier operación conocida de digestión, refinado y blanqueo como, por ejemplo, procesos mecánicos, termomecánicos, químicos, semiquímicos, etc. y por otros procesos bien conocidos de separación de fibras. El término "pastas de frondosas" se refiere a pasta fibrosa obtenida de la madera de árboles de hoja caduca (angiospermas) mientras que "pastas de coníferas" son pastas fibrosas obtenidas de madera de árboles de coníferas (gimnospermas). Las fibras de pastas útiles se pueden obtener también de plantas herbáceas incluidas, pero sin carácter limitativo, cáñamo de la India, cáñamo, yute, lino, sisal o abacá aunque restricciones legales y otras consideraciones pueden hacer impracticable o

imposible la utilización de cáñamo y otros orígenes de fibras. En el proceso de esta invención se pueden utilizar fibras de pastas crudas o blanqueadas como, por ejemplo, pasta kraft cruda y pasta kraft blanqueada, o pastas recicladas. La pasta puede haber sido sometida a cualquier tratamiento normal de lejiación y blanqueo o puede ser modificada intencionadamente como, por ejemplo, por prehidrólisis controlada o extracción cáustica de astillas antes de la lejiación kraft, hidrólisis por ácidos o enzimas (celulasas o hemicelulasas) de pastas kraft, tratamiento de pasta con sosa en frío (hasta la resistencia de mercerización).

Los materiales lignocelulósicos preferidos son pastas de frondosas, pastas de coníferas o una combinación de las mismas. Los materiales lignocelulósicos más preferidos son pastas de frondosas, pastas de coníferas o una combinación de las mismas. Los materiales lignocelulósicos más preferidos son pastas kraft crudas y blanqueadas de frondosas y pastas kraft crudas y blanqueadas de coníferas, especialmente pastas kraft blanqueadas de coníferas.

El metal de transición usado como catalizador en la práctica de esta invención puede variar ampliamente y se puede usar cualquier metal de transición. Ejemplos ilustrativos de dichos metales son Cu, Fe, Zn, Co, Ni, Mn, V, Mo, W, Zr, Ce, Cr y cualquier combinación de los mismos. Los metales se usan preferiblemente en forma de sales, preferiblemente sales metálicas solubles en agua. Las sales metálicas preferidas incluyen haluros, sulfatos, nitratos, fosfatos y carbonatos de metales y combinaciones de los mismos. Las sales metálicas más preferidas son sales de Cu ( $\text{Cu}^+$  y  $\text{Cu}^{2+}$ ), Fe ( $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ ) y Zn ( $\text{Zn}^{2+}$ ), siendo las de elección sales de Cu y Fe.

La cantidad de metal de transición usado como catalizador en el proceso de esta invención puede variar ampliamente y se puede usar cualquier cantidad suficiente para formar el producto lignocelulósico tratado deseado. La cantidad de metal usado como catalizador es usualmente por lo menos aproximadamente 0,005% en peso del material lignocelulósico seco aunque se pueden usar cantidades mayores o menores. La cantidad de metal usado como catalizador es preferiblemente de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 1% en peso del material lignocelulósico seco, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,5% en peso del material lignocelulósico seco y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1% en peso del material lignocelulósico seco.

El agente oxidante para uso en el proceso se selecciona del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, dióxido de cloro, hipoclorito, ácido hipocloroso y cualquier combinación de los mismos. Los agentes oxidantes preferidos son peróxido de hidrógeno e hipoclorito y el agente oxidante más preferido es peróxido de hidrógeno.

La cantidad de agente oxidante puede variar ampliamente y se puede usar cualquier cantidad suficiente para formar el material lignocelulósico tratado deseado. La cantidad de agente oxidante es usualmente por lo menos aproximadamente 0,1% en peso del material lignocelulósico seco aunque se pueden usar cantidades menores si son eficaces para proporcionar el material lignocelulósico tratado deseado. La cantidad de agente oxidante es preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso del material lignocelulósico seco, más preferiblemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5% en peso del material lignocelulósico seco y lo más preferiblemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5% en peso del material lignocelulósico seco.

La temperatura de tratamiento puede variar ampliamente y se puede usar cualquier temperatura suficiente para formar el producto lignocelulósico tratado deseado. La temperatura de tratamiento es usualmente por lo menos aproximadamente 20°C aunque se pueden usar temperaturas menores si son eficaces para proporcionar el material lignocelulósico tratado deseado. La temperatura de tratamiento es preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 120°C, más preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 120°C y lo más preferiblemente de aproximadamente 40 a aproximadamente 90°C, siendo la temperatura de tratamiento en las realizaciones de elección de aproximadamente 60 a aproximadamente 90°C.

El pH del tratamiento puede variar ampliamente y se puede usar cualquier pH suficiente para formar el producto lignocelulósico tratado deseado. El pH del tratamiento es usualmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 9 aunque se pueden usar pH mayores o menores si son eficaces para proporcionar el material lignocelulósico tratado deseado. El pH del tratamiento es preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 8, más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 y lo más preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 6.

El tiempo de tratamiento puede variar ampliamente y se puede usar cualquier tiempo suficiente para formar el producto lignocelulósico tratado deseado. El tiempo de tratamiento es usualmente por lo menos aproximadamente 5 minutos aunque se pueden usar tiempos mayores o menores si son eficaces para proporcionar el material lignocelulósico tratado deseado. El tiempo de tratamiento es preferiblemente de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 20 horas, más preferiblemente de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 10 horas y lo más preferiblemente de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 4 horas.

Opcionalmente el proceso de esta invención se puede realizar en presencia de radiación ultravioleta, preferiblemente cuando se usa un peróxido como agente oxidante. El tratamiento con radiación ultravioleta tiene la ventaja de ser más eficaz a temperaturas más bajas, como a temperatura ambiente, sin necesidad de equipo de calentamiento y se puede usar para ensanchar el intervalo eficaz de pH. Por ejemplo, el proceso se puede realizar

eficazmente en presencia de radiación ultravioleta a temperatura ambiente (o sin calentamiento) a pH neutro en un tiempo muy corto, de unos pocos segundos a 1 hora, dependiendo de la potencia de la lámpara ultravioleta y de las condiciones de mezclado de las fibras. Preferiblemente la lámpara ultravioleta usada en el proceso es un lámpara de gran intensidad, como una lámpara de arco de mercurio de presión media o sus variantes, lámparas de destello pulsadas de xenón o lámparas excitadoras. Lo más preferible es usar una lámpara de arco de mercurio de presión media, que es de bajo coste y se puede conseguir fácilmente de suministradores comerciales. Las lámparas ultravioletas, que se insertan en camisas de cuarzo, se pueden insertar (sumergir) en la suspensión de pasta para irradiar. A veces, puede ser más ventajoso poner lámparas ultravioletas por encima de la suspensión del material lignocelulósico. En este tipo de irradiación ultravioleta, se pueden usar lámparas de arco de mercurio y lámparas de electrodos de menor potencia (como las de Fusion UV Company). Se prefiere que las fibras de pasta estén perfectamente mezcladas y bien agitadas durante la reacción puesto que la penetración de la radiación ultravioleta en agua es muy baja y la mayor parte de la acción química ha de proceder de la descomposición del peróxido por la radiación ultravioleta en soluciones acuosas. El tratamiento con radiación ultravioleta se puede hacer también con adición de un catalizador del sistema peróxido-radiación ultravioleta. Los catalizadores útiles pueden variar ampliamente y se puede usar cualquier catalizador convencional como, por ejemplo, sales metálicas solubles en agua, como las sales de hierro o cobre usadas en el proceso, fotocatalizadores de dióxido de titanio o de óxido de cinc en micro- o nanopartículas, catalizadores orgánicos basados en azocompuestos, como 4,4'-azobis(ácido 4-cianovalérico) soluble en agua, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida, AIBN o catalizador 88 de Dupont Vazo, y 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinoxil (TEMPO).

El proceso se puede realizar de modo continuo, discontinuo o semicontinuo. El proceso de esta invención también se puede realizar como parte de un proceso de fabricación de pasta, como una etapa de proceso al final de un proceso químico, semiquímico o mecánico de fabricación de pasta, como parte de un proceso de blanqueo o como una etapa de proceso al final del proceso de blanqueo. El proceso también se puede usar para tratar pasta papelera comercial o pasta fluff como, por ejemplo, por desintegración de pasta papelera comercial o de pasta fluff en un desintegrador húmedo o dispositivo similar. El tratamiento en el desintegrador húmedo o dispositivo similar tiene la flexibilidad de ajustar condiciones. Por ejemplo, se puede iniciar el tratamiento a un pH ácido y, después de un período apropiado de tiempo, ajustarlo a un pH alcalino por adición de sosa cáustica y continuar la reacción a un pH mayor. Este tratamiento combinado ácido-alcalino se puede usar para cambiar la relación de grupos carboxilo a grupos carbonilo en el material lignocelulósico tratado.

El material lignocelulósico tratado formado por el proceso de esta invención tiene una viscosidad menor que 17 cp, medida por el procedimiento TAPPI T-230. Esto contrasta con la viscosidad de pasta no tratada que usualmente es mayor que aproximadamente 17 cp. El material lignocelulósico tratado tiene preferiblemente una viscosidad igual o menor que aproximadamente 15 cp, más preferiblemente de igual o menor que aproximadamente 12 cp a menor que aproximadamente 10 cp y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 cp. En las realizaciones de elección, el material lignocelulósico tratado formado por el proceso de esta invención tiene una viscosidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 cp. Se cree que una viscosidad menor indica una cantidad mayor de grupos funcionales reductores en la posición C1 y en los extremos de las cadenas moleculares u oligoméricas que forman el material lignocelulósico tratado. Sin desear estar ligado por teoría alguna, se cree que esto podría proporcionar más sitios de unión a algunos metales de transición, por ejemplo, cobre y algunos otros, y que los grupos finales reductores actúan como otros sitios funcionales, además de los otros grupos oxidados de las unidades de polisacárido. A veces puede ser ventajoso, para incrementar la cantidad de grupos finales reductores proporcionados por esta invención, tratar más el material lignocelulósico tratado en una etapa de hidrólisis ácida o en una etapa de hidrólisis enzimática que se cree incrementan más las propiedades de control de olores del material lignocelulósico tratado.

El material lignocelulósico tratado formado por el proceso de esta invención tiene preferiblemente un grado de polimerización menor que aproximadamente 1.200. Más preferiblemente, en estas realizaciones preferidas de la invención el material lignocelulósico tratado tiene un grado de polimerización igual o menor que aproximadamente 1.000 y lo más preferiblemente igual o menor que aproximadamente 900. En las realizaciones de elección de estas realizaciones preferidas de la invención, el material lignocelulósico tratado formado por el proceso de esta invención tiene un grado de polimerización de aproximadamente 100 a aproximadamente 800 o de aproximadamente 200 a aproximadamente 600. En una realización preferida de la invención, el material lignocelulósico tratado formado por el proceso de esta invención tiene grupos reductores seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído, como hemiacetales, que predominan en la posición C1 y que se originan cuando la cadena lignocelulósica se corta por oxidación durante el proceso para reducir el grado de polimerización y la viscosidad de la pasta tratada. La cantidad de dichos grupos finales puede ser determinada por los procedimientos especificados en la patente de Estados Unidos número 6.635.755 y en las referencias citadas en esta patente y por otros procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. De acuerdo con la invención, es posible que los grupos funcionales reductores se puedan isomerizar dando otros grupos distintos de grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído. Debido a la aleatoriedad del proceso de oxidación, también es posible que puedan estar presentes grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído en la posición C6 y/o que puedan estar presentes funciones cetona en las posiciones C3 y/o C4, todos ellos en una extensión menor. Preferiblemente la cantidad de grupos reductores aldehído y del tipo aldehído presentes en la posición C1 es mayor que 75%, basado en la cantidad total de grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído. Más preferiblemente la cantidad de grupos funcionales reductores aldehído

y del tipo aldehído presentes en la posición C1 es igual o mayor que aproximadamente 80% y lo más preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 90%, sobre las bases antes mencionadas. En la realización de elección, la cantidad de grupos funcionales reductores aldehído y del tipo aldehído en la posición C1 es igual o mayor que aproximadamente 95%, basado en la cantidad total de grupos funcionales reductores aldehído y del tipo aldehído.

En las realizaciones preferidas de la invención, el material lignocelulósico tratado formado por el proceso de esta invención tiene un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 3. El índice de cobre se mide de acuerdo con el procedimiento TAPPI T-430 cm-99. El material lignocelulósico tratado tiene preferiblemente un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 4,4, más preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 5 y lo más preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 5,5.

En las realizaciones preferidas de la invención, el material lignocelulósico tratado formado por el proceso de esta invención tiene un índice de carboxilo igual o mayor que aproximadamente 3,5 meq/100 gramos de material tratado absolutamente seco. El índice de carboxilo se mide por el procedimiento TAPPI T-237 cm-98. El material lignocelulósico tratado tiene preferiblemente un índice de carboxilo mayor que 4, más preferiblemente mayor que 5 y lo más preferiblemente mayor que 5,5 meq/100 g.

En una realización preferida de la invención, el material lignocelulósico tratado formado por el proceso de esta invención tiene propiedades de control de olores medidas por la capacidad de unirse o formar complejos con amoníaco y por su actividad inhibidora de bacterias. La capacidad del material de formar complejos con amoníaco se determina por el siguiente ensayo: Se usó un molino de martillos de laboratorio Kamas equipado con un embudo de formación para conformar la pasta desfibrada en bloques de 3,00 gramos y 50 cm<sup>2</sup> formados a partir del material lignocelulósico. Se colocan los bloques dentro de un frasco cerrado herméticamente con una tapa que contiene un septo como lumbreira de toma de muestras. Se dosificó a los bloques 500 µl de una solución de amoníaco del 0,6% mediante una jeringa compacta de gases que tenía una aguja de longitud suficiente para tocar la superficie de los bloques. Después de un período de acondicionamiento de 45 minutos, se tomó una muestra de gas del espacio superior a través de una lumbreira usando una bomba manual calibrada y un tubo indicador de amoníaco (esto es, un sistema de toma de muestras de tubo de Drager), retirando la muestra mediante un adaptador de aguja acoplado al tubo. En las realizaciones preferidas de la invención, la cantidad de amoníaco adsorbido por el material lignocelulósico tratado es 50% mayor, preferiblemente 60% mayor y más preferiblemente 80% mayor que la cantidad de amoníaco adsorbido por una cantidad igual o sustancialmente igual de material lignocelulósico antes del tratamiento en el proceso de esta invención. En las realizaciones de elección, la cantidad de amoníaco absorbido es más de 90% mayor que la absorbida por pasta no tratada.

La propiedad inhibidora de bacterias del material lignocelulósico tratado se determina usando los organismos de ensayo *Corynebacterium ammoniagenes*, ATCC 6871, propagado en medio de urea (I-144C) y cultivado a 37±2°C durante 2-3 días en un matraz oscilante y *Escherichia coli*, ATCC 11229, propagado en caldo de soja y tripsina (I-053B) y cultivado a 37±2°C durante 18-24 horas en un matraz oscilante. Se asignaron a los organismos códigos únicos para proporcionar una generación correcta de datos. Se usó el método ASTM E-2180-01 para determinar la carga microbiana y porcentaje de reducción, logaritmo decimal de la reducción o logaritmo decimal del incremento de números en la sustancia de ensayo frente a los organismos de ensayo, modificado como sigue:

La placa Petri estéril de 15 x 100 mm que contiene la muestra (de 50 mm de diámetro) se coloca dentro de una placa Petri mayor que contiene 100 ml de agua para incrementar la humedad y evitar que se seque durante el período de exposición.

- (1) Las muestras se hidratan antes de la inoculación con 0,5 ml del cultivo de ensayo.
- (2) No se usa "suspensión de agar".
- (3) Las muestras se evalúan por duplicado.
- (4) Las muestras se mantienen a 35±2°C en una cámara humidificada durante períodos de exposición de 3 y 8 horas (±10 minutos).
- (5) El neutralizador son volúmenes de 50 ml de caldo de soja y tripsina con 10% de Tween 80, 3% de lecitina, 0,5% de tiosulfato sódico y 0,1% de histidina, pH 7,2±0,1 (I-148), en frascos estériles de 60 cm<sup>3</sup>.
- (6) Se trata la muestra con ultrasonidos en el neutralizador durante 1 minuto y a continuación se agita con turbulencia durante 1 minuto antes de diluirla.
- (7) Se preparan diluciones en serie hasta 10<sup>-5</sup> mediante volúmenes de 9 ml de tampón de neutralización Difco 2
- (8) Se preparan diluciones hasta 10<sup>-6</sup> para control con placas en duplicado por el método de placa esparcida usando urea-agar (I-145C) y agar Mac Conkey (I-090B). La muestra no diluida en el neutralizador (dilución 10<sup>0</sup>, 50 ml) se coloca en placa esparciendo 1 ml por 3 placas.

- (8) La incubación es a  $35\pm 2^{\circ}\text{C}$  durante 3 días en el caso de urea-agar y a  $35\pm 2^{\circ}\text{C}$  durante 18-24 horas en el caso de agar Mac Conkey.
- (9) La eficacia del neutralizador se realiza simultáneamente con los ensayos usando *E. coli* como organismo de ensayo.

5 La validez de los resultados obtenidos por el procedimiento anterior se basa en la demostración de que las sustancias de ensayo, bajo las condiciones del ensayo, no inhiben la multiplicación de organismos viables que puedan estar presentes y de que los medios usados para realizar el estudio muestran características apropiadas neutralizadoras y promotoras del desarrollo. Para realizar el ensayo de eficacia del neutralizador de recuperación de bacterias, se coloca una muestra de 50 ml de diámetro de sustancia de ensayo en 50 ml de neutralizador (apartado 6 del párrafo anterior) y se trata con ultrasonidos seguido de agitación con turbulencia. Se añade al frasco una dilución del organismo de ensayo para proporcionar ~10-100 unidades formadoras de colonias (CFU)/ml en la concentración final de neutralizador y se mezcla a fondo. Un frasco de neutralizador sin sustancia de ensayo, inoculado de modo similar, sirve como control positivo. Por duplicado partes alícuotas de 0,5 ml del frasco se esparcen sobre agar Mac Conkey para las sustancias de ensayo y el control positivo. Si el desarrollo del organismo de ensayo en las placas que contienen la sustancia de ensayo y el desarrollo del control positivo son comparables en número y desarrollo de colonias, entonces el sistema neutralizador se considera adecuado. Después de la incubación, se cuentan las placas y se expresa el resultado como CFU/ml. A partir de esta cifra se calcula el CFU/muestra. Para cada período de exposición se calculan los porcentajes de reducción y logaritmos decimales de las reducciones o incrementos del número de microorganismos (ambos tipos) por muestra, comparados con el "Control". La propiedad inhibidora de bacterias es preferiblemente 40% mayor que la de pasta no tratada, más preferiblemente 50% mayor y lo más preferiblemente 60% mayor.

25 En ciertas realizaciones preferidas en las que el material lignocelulósico es pasta, preferiblemente pasta de madera, el material lignocelulósico tratado de esta invención presenta una buena mejora de la resistencia a la tracción en húmedo. El nivel exacto de mejora puede variar ampliamente y, además de estar afectado por el nivel de tratamiento, depende también del tipo usado de suspensión de fibras y del tipo de hojas hechas para la evaluación. En el caso de suspensiones de pasta sin refinar, aunque la resistencia a la tracción en húmedo del control es extremadamente baja, la mejora puede ser por lo menos aproximadamente 1,5 a 2 veces mayor y preferiblemente puede ser por lo menos 3-5 veces mayor que la del control, medida por el procedimiento TAPPI T-456 om-03. Para hojas hechas a mano no de acuerdo con TAPPI, como tisú y otras aplicaciones, el nivel de mejora puede variar, dependiendo de los niveles de refinado y prensado en húmedo.

35 En ciertas realizaciones preferidas, el material lignocelulósico tratado de esta invención contiene metal unido procedente del catalizador. Se cree que el metal unido tiene una influencia beneficiosa sobre la actividad bactericida del material lignocelulósico tratado. En la presente memoria, "unido" significa elemento metálico que permanece en la pasta y no se elimina de la pasta por operaciones de lavado. Se sabe que la naturaleza de la unión del metal a la pasta está relacionada con interacciones iónicas y formación de un complejo con grupos funcionales de la pasta, como grupos carbonilo y carboxilo, aumentados por la presente invención. La cantidad de metal unido se determina por métodos analíticos generales, como el método de absorción atómica ICP y es preferiblemente por lo menos 10 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 700 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 150 ppm y lo más preferiblemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 ppm.

45 El material lignocelulósico tratado de esta invención puede ser sometido a una serie de procesos posteriores para modificar más las propiedades del material. Por ejemplo, el material lignocelulósico tratado puede ser tratado posteriormente con un agente catiónico que se cree se une a los grupos funcionales reductores de los materiales tratados. El material catiónico útil puede variar ampliamente e incluyen polímeros que contienen nitrógeno catiónico, como poliaminas, hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC), bromuro de hexadimetrina, polietileniminas (lineales y ramificadas), copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), copolímeros de vinilpirrolidona (VP) con metacrilato de dietilaminoetilo cuaternizado (DEAMEMA), poliamidas, látex de poliuretano catiónico, poli(alcohol vinílico) catiónico, polialquilaminas, copolímeros de dicianodiamida, polímeros de adición de aminoglicidilo, bicloruros de poli[oxietileno(dimetiliminio)etilen(dimetiliminio)etileno], polivinilamina de alta densidad de carga, polialilamina (PAH), poli(hidrocloreto de hexametilenbiguanidina) (PHMB), poliamidoamina (o polietilenimina), iones metálicos catiónicos, como sales solubles en agua de aluminio, calcio y circonio, pudiendo actuar estos iones unidos como sitios activos de formación de complejos en el encolado y como otros agentes químicos papeleros; y dendrímeros catiónicos, como dendrímeros de poliamidoamina (PAMAM) con grupos amino superficiales, y dendrímeros de polipropilenoimina con grupos amino superficiales. Se cree que el tratamiento con dichos materiales catiónicos puede modificar propiedades, como incremento del volumen específico del papel, deseables en papeles finos, cartón, papel tisú, papel para toallas y productos absorbentes, manteniendo buena resistencia y teniendo valores menores de retención de agua y valores mayores de refinado.

60 El material lignocelulósico tratado también se puede tratar posteriormente con óxidos metálicos en micro- o nanopartículas, como óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de cinc o sílice, que son retenidos por el material lignocelulósico tratado modificando propiedades tales como fijación de colorantes, tintes o blanqueantes ópticos, aptitud de impresión y/o control de olores. El material lignocelulósico tratado se puede tratar posteriormente con un

material de reticulación como, por ejemplo, una carbodiimida y/o polycarbodiimida bi- o multifuncional soluble o dispersable en agua, como 1,6-hexametilenobis(etilcarbodiimida), 1,8-octametilenobis(etilcarbodiimida), 1,10-decametilenobis(etilcarbodiimida), 1,12-dodecametilenobis(etilcarbodiimida), PEG-bis[propil(etilcarbodiimida)], 2,2'-ditioetilbis(carbodiimida), 1,1'-ditio-p-fenilenobis(etilcarbodiimida) y 1,1'-ditio-m-fenilenobis(etilcarbodiimida), durante la fabricación de papel o formación de la red fibrosa. Los grupos carbodiimido bi- o multifuncionales reaccionan con los grupos funcionales reductores del material reticulando y bloqueando las fibras del material en la estructura reticular del papel o fibras.

El material lignocelulósico tratado de esta invención se puede usar con fines convencionales *in situ* o después de aislarlo usando técnicas convencionales de aislamiento de productos. Por ejemplo, el material lignocelulósico tratado de esta invención se puede usar para fabricar sustratos u hojas continuas de papel o cartón. Los métodos y aparatos para preparar un sustrato formado de fibras lignocelulósicas son bien conocidos en la técnica de fabricación de papel y cartón. Véase, por ejemplo, "Handbook For Pulp & Paper Technologies", 2ª edición, G.A. Smook, Angus Wilde Publications (1982) y referencias citadas en el mismo. Se puede usar cualquier método y aparato convencional. Preferiblemente el proceso comprende: (a) proporcionar una suspensión acuosa de fibras lignocelulósicas, (b) depositar la citada suspensión sobre la malla de formación de una máquina de fabricación de papel para formar una hoja continua húmeda de papel o cartón, (c) secar la hoja continua húmeda de papel o cartón para obtener una hoja continua seca de papel o cartón y (d) calandrar la hoja continua seca de papel o cartón. Además de estas etapas de proceso, se pueden emplear etapas de proceso adicionales conocidas por los expertos en la técnica como, por ejemplo, una etapa de estucado para recubrir una o ambas superficies de la hoja continua seca de papel o cartón con un estuco que comprende un aglutinante que contiene un pigmento dispersado o tratar el papel o cartón seco en la prensa de encolado con un agente de encolado, como almidón.

Los materiales se pueden usar, por ejemplo, para preparar artículos absorbentes como, por ejemplo, pañales, tisúes, toallas, productos de higiene personal, etc., usando procesos convencionales. Dichos productos y sus métodos de fabricación son conocidos por los expertos en la técnica y no se describirán con detalle en la presente memoria. Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos números 6.063.982 y 5.766.159 y referencias citadas en las mismas. Las fibras de pasta kraft tratada de esta invención se pueden usar para fabricar papel kraft saturante. El papel kraft saturante es una hoja de papel hecha de pasta kraft cruda (mezcla de principalmente pasta de frondosas y algo de pasta de coníferas, como pino del sur) que se usa como sustrato que se impregna y cura con resinas poliméricas. El papel kraft saturante se usa como materiales de construcción de casas y oficinas, como encimeras de cocinas. Una propiedad útil del papel kraft saturante es controlar la velocidad de penetración de líquidos (soluciones de resinas poliméricas) en la hoja manteniendo la porosidad y densidad del papel. Todas las fibras kraft de frondosas de la hoja saturante pueden ser reemplazadas por fibras de coníferas como, por ejemplo, fibras kraft de pino del sur (fibras kraft de pino para cubierta de cartón ondulado) tratadas por el proceso de esta invención para proporcionar papel kraft saturante que tiene buenas propiedades de transporte de líquidos. Sin desear estar ligado por teoría alguna, se cree que las capas de hemicelulosas localizadas topoquímicamente sobre y dentro de las fibras kraft se oxidan en el proceso de esta invención incrementando la absorción de líquidos resinosos en la hoja.

A continuación se describe la presente invención con referencia a los siguientes ejemplos. Los ejemplos son meramente ilustrativos y la invención no está limitada a los materiales, condiciones o parámetros de proceso especificados en los ejemplos.

**Ejemplo 1**

Se trató pasta kraft blanqueada de pino del sur con 1% de peróxido de hidrógeno y 0,03% de sulfato ferroso, aplicados sobre la pasta a un pH de 4 y a una temperatura de 75°C durante 1 hora. Después se lavó con agua desionizada la pasta tratada y se hicieron y secaron hojas de papel. Se determinaron la viscosidad, índice de cobre e índice de carboxilo de la pasta tratada usando los procedimientos antes mencionados. La viscosidad de la pasta fue 6,2 cp. El índice de cobre de la pasta fue 4,5. El índice de carboxilo de la pasta fue 5,5 meq/100 g. También se evaluó la pasta para determinar la cantidad de metal unido. La muestra contiene 43,4 ppm de Fe unido a la pasta, que no se elimina por lavado con agua. Se evaluaron las propiedades inhibitorias de bacterias usando el procedimiento antes descrito. Los resultados de los ensayos de inhibición de bacterias se indican en la siguiente tabla 1.

Tabla 1

	Reducción de <i>E. coli</i> , 8 horas (% con respecto a pasta no tratada de control)	Reducción de <i>E. coli</i> + <i>Ammoniagenes</i> , 8 horas (% con respecto a pasta no tratada de control)
Pasta tratada con 1% de peróxido de hidrógeno y 0,03% de sulfato ferroso	38%	23%

**Ejemplo 2**

5 Se trató pasta kraft blanqueada de pino del sur con 1% de peróxido de hidrógeno y 0,03% de sulfato ferroso, aplicados sobre la pasta a un pH de 4 y a una temperatura de 80°C durante 1 hora. La viscosidad de la pasta fue 5,7 cp. El índice de cobre de la pasta fue 4,6. El índice de carboxilo de la pasta fue 4,1 meq/100 g. Se lavó con agua desionizada la pasta tratada y se hicieron y secaron hojas de papel. La muestra contiene 90,8 ppm de Cu unido a la pasta.

10 Se ensayó en la pasta el control del olor a amoníaco y el control de bacterias con respecto a pasta no tratada de control usando los procedimientos antes descritos. Los resultados se indican en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

	Contenido de metal en la pasta	Reducción de <i>E. coli</i> , 8 horas (% con respecto a pasta no tratada)	Reducción de <i>E. coli</i> + <i>Ammoniogenes</i> , 8 horas (% con respecto a pasta no tratada)
Pasta tratada con 1% de peróxido de hidrógeno y 0,03% de sulfato de cobre	90,8 ppm de Cu	58%	68%
Pata tratada sólo con 0,03% de sulfato de cobre	93 ppm de Cu	44%	17%

**Ejemplo 3**

15 Se trató pasta kraft blanqueada de pino del sur con oxidación por peróxido de hidrógeno catalizada por cobre o hierro, a un pH de 4 y a 80°C durante 1 hora. Se lavó con agua desionizada la pasta tratada y después se formaron hojas de pasta seca mediante desfibrado en un molino Kamas a escala de laboratorio. En este ejemplo, se usó 1 y 2% de peróxido y también se varió la cantidad de catalizador. Se ensayó en las pastas el control del olor a amoníaco usando el procedimiento antes descrito. Los resultados se indican en la siguiente tabla 3

(Continúa en página 10)

Tabla 3

	Concentración de amoníaco gaseoso en el espacio superior, toma de muestras con 2 carreras	Reducción de NH <sub>3</sub> (% con respecto a pasta no tratada)	Concentración de amoníaco gaseoso en el espacio superior, toma de muestras con 5 carreras	Reducción de NH <sub>3</sub> (% con respecto a pasta no tratada)	Metal traza unido a la pasta (ppm)
Pasta no tratada de control	35,3 ppm NH <sub>3</sub>	-	73,5 ppm NH <sub>3</sub>	-	3 ppm Fe 11 ppm Cu
Pasta tratada con 1% de peróxido y 0,02% de sulfato de cobre	2,5 ppm NH <sub>3</sub>	93%	7,3 ppm NH <sub>3</sub>	90%	43 ppm Cu
Pasta tratada con 1% de peróxido y 0,04% de sulfato de cobre	2 ppm NH <sub>3</sub>	94%	4,7 ppm NH <sub>3</sub>	94%	65 ppm Cu
Pasta tratada con 2% de peróxido y 0,02% de sulfato de cobre	1 ppm NH <sub>3</sub>	97%	1,8 ppm NH <sub>3</sub>	98%	48 ppm Cu
Pasta tratada con 2% de peróxido y 0,04% de sulfato de cobre	0,7 ppm NH <sub>3</sub>	98%	1,7 ppm NH <sub>3</sub>	98%	55 ppm Cu
Pasta tratada con 1% de peróxido de 0,03% de sulfato de cobre	7,1 ppm NH <sub>3</sub>	80%	14,7 ppm NH <sub>3</sub>	80%	43 ppm Fe

**Ejemplo 4**

5 Se realizaron experimentos aplicando los metales a 80°C y a un pH de 4 durante 1 hora, con dosis bajas (como en el ejemplo 3) y con dosis altas de los metales aplicados en ausencia de agente oxidante. Se ensayo en las pastas el control del olor a amoníaco con respecto a pasta no tratada de control usando el procedimiento antes descrito. Los resultados se indican en la siguiente tabla 4.

Tabla 4

	Concentración de amoníaco gaseoso en el espacio superior	Metal traza unido a la pasta (ppm)
Pasta no tratada de control	35 ppm NH <sub>3</sub>	3 ppm Fe
Pasta tratada sólo con 0,03% de sulfato de cobre por el presente proceso y lavada (sin oxidantes)	16 ppm NH <sub>3</sub>	93 ppm Cu
Pasta tratada sólo con 0,03% de sulfato ferroso por el presente proceso y lavada (sin oxidantes)	14,5 ppm NH <sub>3</sub>	109 ppm Fe
Pasta tratada sólo con 0,3% de sulfato de cobre por el presente proceso y lavada (sin oxidantes)	5 ppm NH <sub>3</sub>	283 ppm Cu
Pasta tratada sólo con 0,3% de sulfato ferroso por el presente proceso y lavada (sin oxidantes)	4 ppm NH <sub>3</sub>	635 ppm Fe

**Ejemplo 5**

5

Se realizaron experimentos aplicando los metales a 80°C y a un pH de 4 durante 1 hora. Se determinó la viscosidad de las pastas y se ensayó el control del olor a amoníaco con respecto a pasta no tratada como control, usando el procedimiento antes descrito. Los resultados se indican en la siguiente tabla 5.

Tabla 5

	Concentración de amoníaco en el espacio superior	pH de la pasta después de lavarla	Viscosidad de la pasta (cp)
Pasta no tratada de control	43 ppm NH <sub>3</sub>	6,4	18
Pasta tratada con 0,02% de sulfato de cinc y 2% de peróxido	41 ppm NH <sub>3</sub>	6,3	16,7
Pasta tratada con 0,02% de sulfato de cinc, 0,01% de sulfato ferroso y 2% de peróxido	11 ppm NH <sub>3</sub>	6,4	4,9

**Ejemplo 6**

10

Este ejemplo es para demostrar el beneficio del tratamiento con peróxido, catalizado por un metal, en la resistencia en húmedo, especialmente en el intervalo preferido de pH de la presente invención. Se trataron pastas kraft blanqueadas de pino del sur con 2 y 3% de peróxido de hidrógeno y 0,03% de sulfato ferroso a 80°C durante 1 hora. Se varió el intervalo del pH de 4 a 10 al final de la reacción. Se hicieron hojas estándar TAPPI de 1,2 g usando el procedimiento TAPPI T205 sp-02 y se determinó la resistencia a la tracción en seco, la resistencia al rasgado en seco y la resistencia a la tracción en húmedo usando los procedimientos TAPPI T 494 om-1, TAPPI 414 om-0 y TAPPI T 456 om-03, respectivamente. Los valores de la resistencia a la tracción en húmedo/en seco se calcularon para determinar los valores de la resistencia a la tracción en seco, resistencia al rasgado en seco y resistencia a la tracción en húmedo. Los resultados se indican en la siguiente tabla 6.

15

Tabla 6

	Pasta no tratada, pH 6	2% peróxido, pH final 4	2% peróxido y 0,2% sosa cáustica, pH final 4,8	2% peróxido y 0,6% sosa cáustica, pH final 10,3*	3% peróxido, pH final 4	3% peróxido y 0,2% sosa cáustica, pH final 4,7	3% peróxido y 0,6% sosa cáustica, pH final 10*
Tracción en seco (g/cm)	1.625	1.804	2.161	2.429	1.607	2.304	2.232
Rasgado en seco (g)	125,5	89,7	154,3	155,1	95,3	156,3	152,8
Tracción en húmedo (g/cm)	17,86	71,43	53,57	53,57	89,29	78,58	53,57
Relación tracción en húmedo/en seco (%)	1,6	4,4	2,4	1,9	5,4	2,9	2,4

(\*) pH comparativos

**Ejemplo 7**

5 El secado de la pasta tratada disminuirá los grupos carboxilo generados en las fibras. Esto no sería importante en los casos integrados de papel/cartón, pastas fluff secas y formación en seco, en los que la pasta tratada se seca sólo una vez. Sin embargo, podría tener influencia en los casos de papel o tisú/toallas en los que se compra la pasta tratada seca y después se desintegra y convierte en papel por procesos húmedos y se seca de nuevo. Los resultados del secado de la pasta sobre el contenido de carboxilo en la pasta se indican en la siguiente tabla 7.

Tabla 7

	Contenido de grupos carboxilo (meq/100 g)	
	Pasta húmeda	Pasta secada y rehumectada
Pasta blanqueada no tratada	3,3	3,7
Pasta tratada con 2% de peróxido y 0,03% de sulfato ferroso a pH 4 y 80°C durante 1 hora	5,5	3,7

10

**Ejemplo 8**

15 Se usó pasta kraft cruda para demostrar la mejora de la resistencia en húmedo. Se trató pasta cruda con un índice Kappa alto con 2% de peróxido y 0,04% de sulfato ferroso a pH 4 y 80°C durante 1 hora. La pasta tratada y la pasta no tratada de control se refinaron en una pila holandesa Valley y después se hicieron a mano hojas de 300 g/m<sup>2</sup>, se prensaron en húmedo y se secaron en un secador de lecho plano. El efecto sobre la resistencia en húmedo de las hojas se indica en la siguiente tabla 8.

Tabla 8

	Grado de refinado de la pasta (CSF)	Tracción en húmedo (g/cm)
Pasta no tratada de control	610	857
Pasta tratada con 2% de peróxido y 0,04% de sulfato ferroso	625	1.946

**Ejemplo 9**

5 Se trató una pasta kraft húmeda de pino del sur con 1% de peróxido de hidrógeno a pH 4 y con 0,02% de sulfato ferroso, aplicados sobre la pasta. El tratamiento se hizo a escala industrial en la planta de blanqueo a 80°C durante 1 hora. En otro tratamiento hecho en laboratorio, se usó 3% de peróxido y 0,04% de sulfato ferroso a 80°C durante 2 horas. En las pastas tratadas y en las pastas no tratadas de control, sin refinar, se determinó el índice de cobre y el contenido de grupos carboxilo. Los resultados se indican en la siguiente tabla 9.

Tabla 9

	Índice de cobre	Contenido de grupos carboxilo (meq/100 g)
Pasta no tratada de control	0,13	4,9
Pasta tratada en fábrica con 1% de peróxido	4,0	5,5
Pasta tratada en laboratorio con 3% de peróxido	6,9	7,6

10

Como se indica en la tabla 9, la pasta tratada con 1% de peróxido tiene un incremento del índice de cobre (30 veces mayor) y del contenido de grupos carboxilo (12% mayor). Un tratamiento intenso con 3% de peróxido activado originó un índice de cobre 52 veces mayor y un incremento del contenido de grupos carboxilo del 55%.

**Ejemplo 10**

15 Se desintegró en un desintegrador húmedo pasta kraft seca comercial de pino del sur para formar una suspensión de pasta. Esta pasta se trató con 2% de peróxido de hidrógeno a pH 4 y con 0,04% de sulfato ferroso a una temperatura de 80°C durante 1 hora. Se determinó el índice de cobre de la pasta tratada y no tratada. Los resultados se indican en la siguiente tabla 10.

Tabla 10

	Índice de cobre	Contenido de grupos carboxilo (meq/100 g)
Pasta seca no tratada de control	0,23	3,1
Pasta seca tratada	5,6	4,1

20 Los resultados indicados en la tabla 10 revelan que la pasta tratada tiene un índice de cobre 23 veces mayor y un incremento del contenido de grupos carboxilo del 32% en comparación con la pasta no tratada de control.

**Ejemplo 11**

25 Se trató la suspensión de pasta del ejemplo 11 con 1% de peróxido de hidrógeno y 0,02% de sulfato ferroso a pH 4 y 80°C durante 1 hora. El índice de cobre se incrementó de 0,23 a 5,3. La pasta tratada y la pasta no tratada de control se trataron después con polivinilamina de alta densidad de carga y se hicieron hojas a mano usando el

procedimiento TAPPI T 205 sp-02. Se determinó el gramaje y espesor de las hojas por los procedimientos TAPPI T 410 om-02 y TAPPI T 411 om-05 respectivamente y, a partir del gramaje y espesor, se calculó el volumen específico de la pasta tratada y de la pasta no tratada de control. Los resultados se indican en la siguiente tabla 11.

Tabla 11

	Pasta de control	Pasta de control + 0,2% de polivinilamina	Pasta tratada	Pasta tratada + 0,2% de polivinilamina
Volumen específico (cm <sup>3</sup> /g)	1,79	1,84	1,83	1,91

5

**Ejemplo 12**

Se trató una pasta kraft blanqueada húmeda de pino del sur con 1% de peróxido de hidrógeno y 0,02% de sulfato ferroso a pH 4 y 80°C durante 1 hora. Con la pasta tratada y la pasta de control se hicieron hojas Williams a mano. Las hojas secas se transformaron después en pasta fluff en un molino Kamas de laboratorio. Se determinó la capacidad de absorción de líquidos (método SCAN). Los resultados se indican en la siguiente tabla 12

10

Tabla 12

	Pasta de control	Pasta tratada
Capacidad de absorción de líquidos (método SCAN) (g/g)	8,9	9,6

Por los resultados indicados en la tabla 12, es evidente que la pasta tratada tiene mejor capacidad de absorción de líquidos que la pasta de control. En realidad, esta mayor capacidad de absorción de líquidos, junto con la mayor aptitud de colapsado debido al tratamiento con peróxido activado, hace que esta pasta tratada de pino del sur sea bastante valiosa en productos de higiene en los que no se usan partículas superabsorbentes.

15

**Ejemplo 13**

Se formó "pasta kraft mercerizada" tratando pasta kraft de pino del sur con una solución de sosa cáustica del 10% durante 5 minutos a una temperatura de 40°C. La "pasta mercerizada" se trató con 1% de peróxido de hidrógeno en presencia de 0,02% de sulfato ferroso a pH 4 y 80°C durante 1 hora. Se determinó el grado de refinado de la pasta mercerizada tratada y no tratada por el procedimiento TAPPI T 227 om-99 y se determinó la longitud media de fibras de la pasta mercerizada tratada y no tratada por el procedimiento Kajanni. Con la pasta mercerizada tratada y no tratada se hicieron hojas a mano usando el procedimiento TAPPI T 205 sp-02 y se determinó el gramaje y la resistencia al deslaminado de las hojas hechas a mano por los procedimientos TAPPI T 410 om-02 y TAPPI T 569 om-90, respectivamente. Se calculó el volumen específico a partir del gramaje y espesor como se ha descrito anteriormente. Los resultados se indican en la siguiente tabla 13.

20

25

Tabla 13

	Grado de refino (CSF)	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )	Volumen específico (cm <sup>3</sup> /g)	Resistencia al deslaminado (cm·g/cm <sup>2</sup> )	Longitud media de fibras (mm)
Pasta kraft mercerizada de pino del sur	730	160,3	2,75	0,298	2,04
Pasta mercerizada tratada posteriormente con 1% de peróxido activado	740	154,8	3,55	0,283	1,9
Pasta kraft de pino del sur no tratada	740				2,53

**Ejemplo 14**

5 Una pasta kraft de pino del sur designificada con oxígeno se trató con un enzima celulasa (MULTIFERT A40, de Genencor) a una dosis de 0,2% sobre pasta. Esta pasta tratada enzimáticamente se trató posteriormente con 1,5% de peróxido de hidrógeno y 0,02% de sulfato ferroso a pH 4 y a una temperatura de 80°C durante 1 hora. Se determinó el grado de refino y la longitud media de fibras de la pasta tratada y no tratada por los procedimientos usados anteriormente en los ejemplos. A partir de las pastas tratada y no tratada se formó una hoja continua fibrosa que se desfibró formando pasta fluff usando un molino de martillos Kamas a escala de laboratorio. Se determinó la energía de desfibrado fluff. Los resultados se indican en la tabla 14.

10

Tabla 14

	Grado de refino (CSF)	Longitud media de fibras (mm)	Energía de desfibrado fluff (kJ/kg)
Pasta no tratada	743	2,68	223
Pasta tratada con enzima	740	2,6 2,13	-
Pasta tratada con enzima y tratada posteriormente con 1,5% de peróxido activado	740 607 470	2,61 1m26 1,07	201

**Ejemplo 15**

15 Se trató pasta kraft de pino del sur, calidad para cubierta de cartón ondulado (índice Kappa 110), con 2% de peróxido activado y 0,04% de sulfato ferroso a pH 4 y a una temperatura de 80°C durante 1 hora. Se determinó el grado de refino usando el procedimiento descrito en los ejemplos anteriores. Con fines comparativos, se determinó también el grado de refino de una mezcla de 80% de pasta no tratada de frondosas y 20% de pasta no tratada de pino del sur. Se formaron a mano hojas TAPPI a partir de pasta tratada de pino del sur y a partir de la mezcla de 80% de pasta no tratada de frondosas/20% de pasta no tratada de pino del sur, para determinar la porosidad Gurley (TAPPI T 536 om-02) y el PHST medio (TAPPI T 530 om-02 con una resina fenólica líquida), respectivamente. Los resultados se indican en la siguiente tabla 15.

20

Tabla 15

	80% pasta de frondosas/20% pasta de pino	100% pasta tratada de pino
Grado de refino (CSF)	600	682 (longitud de fibras 2,3 mm)
Densidad	11,9	12,5
Porosidad Gurley	22,1	22,9
PHST medio (segundos)	60 por cada cara	29 por cada cara

Los datos de la tabla 15 muestran que la pasta tratada de pino del sur se puede usar para reemplazar toda la pasta de frondosas de bajo rendimiento en papel kraft saturante.

#### **Ejemplo 16**

- 5 Se mezcló una pasta kraft blanqueada de pino del sur con 2% de peróxido de hidrógeno y 0,02% de sulfato ferroso a pH 4, pH 7 comparativo y pH 12 comparativo, respectivamente. Las pastas a una consistencia del 1% se agitaron con agitación constante a temperatura ambiente. Se usó un dispositivo ultravioleta PS2 (lámpara de mercurio de presión media) por encima del banco para irradiar la suspensión de pasta a través de una placa de cuarzo. En estos
- 10 tratamientos se emplearon quince minutos de irradiación ultravioleta. Después de la irradiación ultravioleta, no se detectó peróxido residual. Durante el tratamiento no se incrementó la temperatura de la pasta. La viscosidad de la pasta fue 3,2 cp en el caso de pH 4, 3,9 cp en el caso de pH 7 comparativo y 10,6 en el caso de pH 10 comparativo. La pasta tratada a pH 7 comparativo tiene un índice de cobre de 6,2

#### **Ejemplo 17**

- 15 Se trató una pasta kraft blanqueada de pino del sur con catalizadores de hierro, cobre y Fe/Cu combinados, con peróxido de hidrógeno a pH 4 y 80°C durante 1,5 horas. La pasta tratada y la pasta de control se lavaron hasta pH 6 y se hicieron hojas secas. Las hojas secas se desfibraron dando pasta fluff con el molino de martillos como se ha descrito anteriormente y se ensayó la adsorción de amoníaco. Los resultados de la absorción de amoníaco se indican en la siguiente tabla 17.

Tabla 17

	Viscosidad de la pasta (cp)	Concentración de amoníaco en el espacio superior (ppm de NH <sub>3</sub> )	Reducción de amoníaco (%)
Pasta no tratada de control	21,4	300	-
Pasta tratada con 1% de peróxido y 0,03% de sulfato ferroso	4,5	50	83
Pasta tratada con 2% de peróxido y 0,03% de sulfato ferroso	3,9	26	91
Pasta tratada con 3% de peróxido y 0,04% de sulfato ferroso	3,2	11	96
Pasta tratada con 1% de peróxido y 0,04% de sulfato de cobre	9,7	130	57
Pasta tratada con 1% de peróxido y 0,04% de sulfato de cobre	7,2	105	64

ES 2 385 578 T3

Pasta tratada con 2% de peróxido y 0,04% de sulfato de cobre	5,7	41	86
Pasta tratada con 2% de peróxido y 0,04% de sulfato de cobre	5,5	48	84
Pasta tratada con 2% de peróxido y 0,02% de sulfato de cobre	8,9	80	73
Pasta tratada con 2% de peróxido y 0,02% de sulfato de cobre	6,5	75	74
Pasta tratada con 2% de peróxido, 0,03% de sulfato ferroso y 0,02% de sulfato de cobre	3,2	15	95

5

Finalmente, dada la descripción anterior, son posibles variaciones de los ejemplos dados en la presente memoria. Por lo tanto aunque se ha descrito la invención con referencia a ciertas realizaciones preferidas, se debe apreciar que se pueden concebir otras composiciones que, no obstante, están dentro del alcance definido en las reivindicaciones adjuntas. La descripción anterior de diversas realizaciones preferidas de la presente invención se ha proporcionado sólo con fines ilustrativos y se entiende que se pueden hacer numerosas modificaciones, variaciones y alteraciones sin salirse del alcance de la invención especificada en las siguientes reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso que comprende tratar una pasta de material lignocelulósico con 0,5 a 5% en peso, referido a material lignocelulósico seco, de un agente oxidante seleccionado del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, hipoclorito, ácido hipocloroso y cualquier combinación de los mismos, en presencia de 0,01 a 0,1% en peso, referido a material lignocelulósico seco, de un metal de transición como catalizador, a una temperatura de 60 a 90°C, a un pH de 2 a 6 y durante un tiempo de 30 minutos a 4 horas, para formar un material lignocelulósico tratado que tiene una viscosidad igual o menor que aproximadamente 17 cp y que tiene grupos funcionales reductores seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído en las posiciones C1 y C6, en el que la cantidad de grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído en la posición C1 es mayor que aproximadamente 75%.
- 10 2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído en la posición C1 es mayor que aproximadamente 80%.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído en la posición C1 es mayor que aproximadamente 90%.
- 15 4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cantidad de grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído en la posición C1 es mayor que aproximadamente 95%.
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico es pasta de madera.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los citados grupos funcionales se seleccionan del grupo que consiste en grupos funcionales aldehídos, grupos funcionales hemiacetales o una combinación de los mismos.
- 20 7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico tratado tiene un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 3.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico tratado tiene un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 4,4.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el material lignocelulósico tratado tiene un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 5.
- 25 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el material lignocelulósico tratado tiene un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 5,5.
11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico tratado tiene un índice de carboxilo igual o mayor que aproximadamente 3,5 meq/100 gramos de material tratado absolutamente seco.
- 30 12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico tratado tiene un índice de carboxilo igual o mayor que aproximadamente 4 meq/100 gramos de material tratado absolutamente seco.
13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el material lignocelulósico tratado tiene un índice de carboxilo igual o mayor que aproximadamente 5 meq/100 gramos de material tratado absolutamente seco.
14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que el material lignocelulósico tratado tiene un índice de carboxilo igual o mayor que aproximadamente 5,5 meq/100 gramos de material tratado absolutamente seco.
- 35 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico tratado tiene una viscosidad igual o menor que aproximadamente 15 cp.
16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el que el material lignocelulósico tratado tiene una viscosidad igual o menor que aproximadamente 12 cp.
- 40 17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el material lignocelulósico tratado tiene una viscosidad igual o menor que aproximadamente 10 cp.
18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el material lignocelulósico tratado tiene una viscosidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 cp.
19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el que el material lignocelulósico tratado tiene una viscosidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 cp.
- 45 20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico tratado absorbe, adsorbe o absorbe y adsorbe 50% o más amoníaco en comparación con una cantidad igual de material lignocelulósico no tratado.

21. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico tratado absorbe, adsorbe o absorbe y adsorbe 60% o más amoníaco en comparación con una cantidad igual de material lignocelulósico no tratado.
- 5 22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico tratado absorbe, adsorbe o absorbe y adsorbe 80% o más amoníaco en comparación con una cantidad igual de material lignocelulósico no tratado.
23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el material lignocelulósico tratado absorbe, adsorbe o absorbe y adsorbe 90% o más amoníaco en comparación con una cantidad igual de material lignocelulósico no tratado.
- 10 24. Un material lignocelulósico obtenido por un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una viscosidad igual o menor que aproximadamente 17 cp y que tiene grupos funcionales reductores seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído en las posiciones C1 y C6, en el que la cantidad de grupos funcionales aldehído y del tipo aldehído en la posición C1 es mayor que aproximadamente 75%.
- 15 25. Un artículo de higiene personal para absorber fluidos, comprendiendo el artículo:  
por lo menos un capa superior permeable a fluidos, por lo menos una capa soporte sustancialmente impermeable a fluidos y una capa de material absorbente interpuesta entre la capa superior y la capa inferior, comprendiendo el material absorbente un material lignocelulósico tratado de acuerdo con la reivindicación 24.
- 20 26. Un método para fabricar un material compuesto absorbente útil para artículos de higiene personal, que comprende:  
desfibrar en seco un material lignocelulósico tratado de acuerdo con la reivindicación 24, para formar un material absorbente que comprende pasta de madera tratada del tipo de pasta fluff; proporcionar por lo menos una capa superior permeable a fluidos y por lo menos una capa soporte sustancialmente impermeable a fluidos; e interponer el material absorbente entre la capa superior y la capa soporte.
- 25 27. Un proceso de fabricación de papel o cartón, que comprende las etapas de:  
(a) formar una suspensión acuosa de pasta papelera, que comprende pasta de acuerdo con la reivindicación 24,  
(b) depositar la citada suspensión de pasta sobre la malla de formación de una máquina de fabricación de papel para formar una hoja continua húmeda de papel, y  
30 (c) secar la citada hoja continua húmeda de papel o cartón para formar un papel o cartón seco.
28. Un papel o cartón que comprende pasta de acuerdo con la reivindicación 24.