

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 358**

51 Int. Cl.:

D01F 9/00 (2006.01)

D01F 6/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2005 E 05854923 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 1828450**

54 Título: **Estructuras poliméricas que comprenden un polímero hidroxilado y procedimientos para producir las mismas**

30 Prioridad:

20.12.2004 US 18746
07.12.2005 US 295939

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

01.10.2013

73 Titular/es:

THE PROCTER & GAMBLE COMPANY (100.0%)
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, OH 45202, US

72 Inventor/es:

MACKEY, LARRY NEIL;
HEINZMAN, STEPHEN WAYNE y
GORDON, GREGORY CHARLES

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 424 358 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 que comprenden un polímero hidroxilado y procedimientos para producir las mismas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a polímeros hidroxilados, más especialmente, a estructuras poliméricas, especialmente fibras, que comprenden un agente de asociación, estructuras fibrosas que comprenden dichas estructuras poliméricas y procesos para fabricar dichas estructuras poliméricas y/o estructuras fibrosas.

Antecedentes de la invención

10 En la técnica se conocen las estructuras poliméricas como, por ejemplo, fibras y/o películas, que comprenden polímeros hidroxilados. En WO 03/066942 A1 se describen fibras de almidón no termoplásticas sin punto de fusión y que tienen una tensión de tracción en húmedo aparente superior a aproximadamente 0,2 MPa. Las fibras pueden fabricarse a partir de una composición que comprende un almidón modificado y un agente de reticulación.

En WO 2004/108832 A2 se describen sistemas de reticulación adecuados para usar en una composición de polímero fundido en donde la composición de polímero fundido comprende un polímero de hidroxilo.

15 En EP-1132427 A1 se describen composiciones de almidón procesables en estado fundido que contienen almidón y aditivos. Los aditivos pueden ser plastificantes o diluyentes.

Sin embargo, hasta ahora no se han podido obtener estructuras poliméricas, especialmente en forma de fibras, que comprendan un agente de asociación en donde las estructuras poliméricas presenten un máximo de tensión de tracción en húmedo aparente superior a 0,2 MPa y/o un diámetro de fibra promedio inferior a 10 μm .

20 Por tanto, se necesitan estructuras poliméricas que comprendan un agente de asociación en donde las estructuras poliméricas presenten un máximo de tensión de tracción en húmedo aparente superior a 0,2 MPa y/o un diámetro de fibra aparente inferior a 10 μm , bandas que comprendan dichas estructuras poliméricas y procesos para fabricar dichas estructuras poliméricas.

Sumario de la invención

25 La presente invención satisface las necesidades descritas anteriormente al proporcionar estructuras poliméricas según se describe en la reivindicación 1 que comprenden un agente de asociación y/o bandas que comprenden dichas estructuras poliméricas y procesos para fabricar dichas estructuras poliméricas y/o bandas.

En un ejemplo de la presente invención, se proporciona una estructura polimérica no natural en forma de fibra en la que la fibra comprende un polímero hidroxilado y un agente de asociación, en donde la estructura polimérica presenta un máximo de tensión de tracción en húmedo aparente superior a 0,2 MPa.

30 En otro ejemplo de la presente invención, se proporciona un proceso para fabricar una estructura polimérica que comprende un agente de asociación, en donde el proceso comprende las etapas de:

- a. Proporcionar una composición que contiene polímero hidroxilado que comprende un polímero hidroxilado y un agente de asociación; y
- 35 b. Procesamiento de la composición que contiene polímero hidroxilado para formar una estructura polimérica que comprende el polímero hidroxilado y el agente de asociación.

Por tanto, la presente invención proporciona una estructura polimérica que comprende un agente de asociación, una banda que comprende dicha estructura polimérica y un proceso de fabricación de dicha estructura polimérica y/o banda.

Breve descripción de los dibujos

40 La Fig. 1A es una vista lateral esquemática de un cilindro de un extrusor de doble tornillo adecuado para su uso en la presente invención.

La Fig. 1B es una vista lateral esquemática de una configuración de tornillo y elemento de mezclado adecuada para usar en el cilindro de la Fig. 1A.

45 La Fig. 2 es una vista lateral esquemática de un proceso de síntesis de una estructura polimérica de acuerdo con la presente invención.

La Fig. 3 es una vista lateral parcial esquemática del proceso de la presente invención que muestra una zona de atenuación.

La Fig. 4 es una vista en planta esquemática tomada a lo largo de la línea 4-4 de la Fig. 3 y que muestra una posible disposición de una pluralidad de boquillas de extrusión dispuestas para proporcionar estructuras poliméricas de la presente invención.

5 La Fig. 5 es una vista similar a la de la Fig. 4 que muestra una posible disposición de orificios para proporcionar una zona de aire fronterizo alrededor de la zona de atenuación.

La Fig. 6 es una vista en planta esquemática de una pieza que puede utilizarse para determinar el máximo de tensión de tracción en húmedo aparente de fibras según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

10 La expresión “estructura polimérica” en la presente memoria significa cualquier estructura física formada como consecuencia de procesar una composición que contiene polímero hidroxilado de acuerdo con la presente invención. Ejemplos no limitativos de estructuras poliméricas de acuerdo con la presente invención incluyen fibras, películas y/o espumas. Las estructuras poliméricas de la presente invención son estructuras físicas no naturales. En otras palabras, son estructuras físicas artificiales.

15 Los términos “fibra” o “filamento” en la presente memoria significan un objeto delgado, fino y muy flexible que tiene un eje principal que es muy largo, comparado con los dos ejes, ortogonales entre sí, de la fibra que son perpendiculares al eje principal. Una fibra puede presentar una relación dimensional de la longitud del eje mayor con respecto al diámetro equivalente de la sección transversal de la fibra perpendicular al eje mayor 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
20 todavía más específica, superior a 5000/1. Las fibras pueden ser fibras continuas o sustancialmente continuas o pueden ser fibras discontinuas.

25 Las fibras de polímero hidroxilado de la presente invención pueden tener un diámetro de fibra promedio inferior a aproximadamente 50 μm y/o inferior a aproximadamente 20 μm y/o inferior a aproximadamente 10 μm y/o inferior a aproximadamente 8 μm y/o inferior a aproximadamente 6 μm y/o inferior a aproximadamente 4 μm , medido según el método de ensayo de medida del diámetro de fibra promedio descrito en la presente memoria. Dicho tipo de fibra puede presentar un diámetro de fibra promedio superior a aproximadamente 1 μm y/o superior a aproximadamente 2 μm y/o superior a aproximadamente 3 μm .

30 Las fibras de polímero hidroxilado de la presente invención pueden incluir fibras fundidas pro soplado, fibras tejidas en seco, fibras tejidas por rotación, fibras ligadas por hilado, fibras cortadas, fibras huecas, fibras moldeadas, tales como fibras multilobulares y fibras multicomponentes, especialmente fibras bicomponentes. 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 polímero hidroxilado de la presente invención pueden tener formas
35 geométricas diferentes que incluyen formas redondas, elípticas, en forma de estrella, rectangulares, triangulares, y diversas excentricidades adicionales.

40 En otro ejemplo, las estructuras poliméricas de la presente invención pueden incluir una estructura polimérica multiconstituyente como, por ejemplo, una fibra multicomponente, que comprende un polímero hidroxilado y un agente de asociación de la presente invención junto con otro polímero. 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 las fibras bicomponente, que se definen como una fibra que tiene 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.

45 Un ejemplo no limitativo de esta fibra multicomponente, en particular de una fibra bicomponente, es una fibra bicomponente en la que el polímero hidroxilado de la presente invención representa el núcleo de la fibra y otro polímero representa la funda que rodea, o prácticamente rodea, al núcleo de la fibra. La composición que contiene polímero hidroxilado de la cual se deriva esta estructura polimérica puede incluir el polímero hidroxilado y el otro polímero.

50 En otra realización de fibra multicomponente, especialmente de fibra bicomponente, 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
55 o diferente.

Una o más estructuras poliméricas de la presente invención pueden ser incorporadas a un producto de estructura multipolimérica tal como una estructura fibrosa y/o banda si las estructuras poliméricas están en forma de fibras. Este producto con estructura multipolimérica puede finalmente ser incorporado a un producto comercial tal como un producto de tejido higiénico monocapa o multicapa tal como pañuelos faciales, papel higiénico, toallitas de papel, productos de higiene femenina, pañales, papel para escribir, núcleos tales como núcleo de tejido, y otros tipos de productos de papel.

Una “estructura fibrosa” en la presente memoria significa una estructura de banda sencilla que comprende, al menos, una fibra. Por ejemplo, una estructura fibrosa de la presente invención puede comprender una o más fibras en las que, al menos, una de las fibras comprende una fibra de polímero hidroxilado. En otro ejemplo, una estructura fibrosa de la presente invención puede comprender una pluralidad de fibras en donde, al menos una (a veces la mayoría, incluso todas) de las fibras, comprende una fibra de polímero hidroxilado. Las estructuras fibrosas de la presente invención pueden estar dispuestas en capas de modo que una capa de la estructura fibrosa puede comprender una composición diferente de fibras y/u otros materiales de otra capa de la misma estructura fibrosa. “Banda” en la presente memoria significa una estructura física que comprende, al menos, una superficie plana. En otro ejemplo, una banda es una estructura física que comprende dos superficies planas. Una banda puede ser un tejido, si no hay fibras presentes dentro de la banda. Una banda que comprende una o más fibras puede ser una estructura fibrosa.

Pueden asociarse una o más fibras de polímero hidroxilado de la presente invención para formar una banda. De forma típica, se recogen numerosas fibras como, por ejemplo, sobre un cable y/o correa y/o miembro de moldeo tridimensional de conformación, para dar lugar a la asociación de las fibras en forma de una banda.

En un ejemplo de la presente invención, una banda y/o estructura fibrosa de la presente invención presenta una resistencia a la tracción en húmedo total inicial superior a aproximadamente 10 g/2,54 cm (10 g/pulg).

La expresión “polímero hidroxilado” en la presente memoria significa cualquier polímero que tenga un contenido mayor que 10% y/o mayor que 20% y/o mayor que 25%, en peso de grupos hidroxilo.

“Composición que contiene polímero hidroxilado” en la presente memoria significa una composición que comprende un polímero hidroxilado (sustituido o no sustituido).

“Polímero hidroxilado no sustituido” y/o “forma no sustituida de un polímero hidroxilado” y/o “forma no sustituida de un polímero hidroxilado sustituido” en la presente memoria significa un polímero hidroxilado en el que todos sus restos hidroxilo originales están intactos. En otras palabras, en el polímero hidroxilado no existen restos hidroxilo derivatizados. Por ejemplo, un hidroxietilalmidón no es un polímero hidroxilado no sustituido. La mera eliminación de hidrógeno del oxígeno en los restos hidroxilo no da lugar a un polímero hidroxilado sustituido.

“Polímero hidroxilado sustituido” y/o “forma sustituida de un polímero hidroxilo” y/o “forma sustituida de un polímero hidroxilado no sustituido” en la presente memoria significa un polímero hidroxilado que comprende, al menos, un derivado de un resto hidroxilo original. En otras palabras, al menos un oxígeno presente originalmente en un resto hidroxilo se une covalentemente a un resto diferente del hidrógeno.

“Agente de asociación” en la presente memoria significa un agente que es capaz de interactuar con un polímero hidroxilado modificando las propiedades de la composición que contiene polímero hidroxilado, especialmente las propiedades (reológicas) de hilado de la composición que contiene polímero hidroxilado, sin unirse covalentemente al polímero hidroxilado.

En la presente invención “no natural”, utilizado con respecto a la “fibra no natural”, significa que la fibra no se encuentra en la naturaleza en dicha forma. En otras palabras, es necesario que tenga lugar algún procesamiento químico de los materiales para obtener la fibra no natural. Por ejemplo, la fibra de pasta de madera es una fibra natural; sin embargo, si la fibra de pasta de madera se procesa químicamente como, por ejemplo, mediante un proceso de tipo liocelular, se forma una solución de celulosa. La solución de celulosa puede tejerse a continuación para formar una fibra. Por tanto, esta fibra tejida se consideraría una fibra no natural, puesto que no se encuentra en la naturaleza en esta misma forma.

“Natural” en la presente memoria significa que una fibra y/o un material se encuentra en la naturaleza en dicha forma. Un ejemplo de fibra natural es una fibra de pasta de madera.

“Máximo de tensión de tracción en húmedo aparente”, o simplemente “tensión de tracción en húmedo”, es una condición presente en una estructura polimérica como, por ejemplo, una fibra, en el punto de mayor tensión (es decir, en el “máximo” de tensión) como resultado de la deformación mediante fuerzas externas y, más específicamente, fuerzas de elongación, como se describe en el método de ensayo de la tensión de tracción en húmedo descrito más adelante. La tensión es “aparente” porque para la determinación del máximo de tensión de tracción en húmedo aparente de una estructura polimérica no se tiene en cuenta un cambio, de producirse, en el espesor promedio de las estructuras poliméricas como resultado, por ejemplo, de la alargación de una estructura polimérica. El máximo de tensión de tracción en húmedo aparente de las estructuras poliméricas es proporcional

a su resistencia a la tracción en estado húmedo y se utiliza en la presente invención para estimar cuantitativamente esta última.

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

En la presente memoria, el término “polímero” generalmente incluye, aunque no de forma limitativa, homopolímeros, copolímeros como, por ejemplo, copolímeros de bloque, de injerto, aleatorios y alternantes, terpolímeros, etc., y mezclas y modificaciones de los mismos. Además, salvo que se encuentre limitado de otra manera en particular, el término “polímero” incluye todas las posibles configuraciones geométricas del material. Las configuraciones incluyen, aunque no de forma limitativa, simetrías isotácticas, atácticas, sindiotácticas y aleatorias.

“Temperatura del proceso de hilado” en la presente memoria significa la temperatura a la que las estructuras poliméricas del polímero hidroxilado en forma de fibras se ven atenuadas en la superficie externa de la matriz de hilado a medida que las estructuras poliméricas de polímero hidroxilado se van formando.

Fibras

Las fibras de polímero hidroxilado de la presente invención pueden ser de estructura polimérica. En otras palabras, la fibra puede estar formada por uno o más polímeros.

Las fibras de polímero hidroxilado de la presente invención pueden ser continuas o sustancialmente continuas. En un ejemplo, una fibra es continua si presenta una longitud superior a aproximadamente 2,54 cm (1 pulgada) y/o superior a 5,08 cm (2 pulgadas).

Las fibras de polímero hidroxilado de la presente invención, pueden producirse mediante reticulación cruzada de dos o más polímeros hidroxilados. Ejemplos no limitativos de un sistema de reticulación adecuado para conseguir la reticulación del polímero hidroxilado comprende un agente de reticulación y, opcionalmente, un mediador de la reticulación, en el que el polímero hidroxilado es reticulado por el agente de reticulación. Un ejemplo de un sistema de reticulación adecuado para usar en la presente invención se describe en la publicación de solicitud US-2004/0249066.

En un ejemplo, la fibra de polímero hidroxilada de la presente invención, en su conjunto, no presenta punto de fusión. En otras palabras, la misma se degrada después de fundirse.

Además de las fibras de polímero hidroxilado de la presente invención, en las bandas de la presente invención pueden incluirse otras fibras. Por ejemplo, las bandas pueden incluir fibras de pasta como, por ejemplo, fibras de celulosa y/u otras fibras poliméricas además de las fibras de polímero hidroxilado.

En un ejemplo de la presente invención, una fibra de polímero hidroxilado de la presente invención presenta un máximo de tensión de tracción en húmedo aparente superior a 0,2 MPa y/o superior a 0,5 MPa y/o superior a 1 MPa y/o

En otro ejemplo de la presente invención, una fibra de polímero hidroxilado de la presente invención comprende al menos aproximadamente 50% y/o al menos aproximadamente 60% y/o al menos aproximadamente 70% a aproximadamente 100% y/o a aproximadamente 95% y/o a aproximadamente 90% en peso de la fibra de un polímero hidroxilado.

En otro ejemplo de la presente invención, una fibra de polímero hidroxilado de la presente invención presenta un pH inferior a aproximadamente 7 y/o inferior a aproximadamente 6 y/o inferior a aproximadamente 5 y/o inferior a aproximadamente 4,5 y/o inferior a aproximadamente 4.

En otro ejemplo de la presente invención, una fibra de polímero hidroxilado de la presente invención comprende un agente de asociación. El agente de asociación puede ser distinto y diferenciado del polímero hidroxilado. En otras palabras, el agente de asociación puede no estar unido covalentemente a un átomo de oxígeno de un resto hidroxilo del polímero hidroxilado.

Polímeros hidroxilados

Los polímeros hidroxilados según la presente invención incluyen cualquier polímero que contiene hidroxilo no sustituido, por ejemplo, polímero hidroxilado de almidón de maíz dentado natural y/o polímero hidroxilado de almidón de maíz dentado diluido en ácido y/o algún polímero que contenga hidroxilo sustituido, por ejemplo, polímero hidroxilado de hidroxietilalmidón.

En un ejemplo, 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.

5 Ejemplos no limitativos de polímeros hidroxilados según la presente invención incluyen, polioles como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico), derivados de poli(alcohol vinílico), copolímeros de poli(alcohol vinílico), almidón, derivados de almidón, copolímeros de almidón, quitosana, derivados de quitosana, copolímeros de quitosana, celulosa, derivados de celulosa como, por ejemplo, derivados de éter y éster de celulosa, copolímeros de celulosa, gomas, arabinanos, galactanos, proteínas y otros polisacáridos diferentes y mezclas de los mismos.

Las clases de polímeros hidroxilados se definen a partir de la cadena principal del polímero hidroxilado. Por ejemplo, el poli(alcohol vinílico) y los derivados de poli(alcohol vinílico) y los copolímeros de poli(alcohol vinílico) pertenecen a la clase de polímeros hidroxilados de tipo poli(alcohol vinílico), mientras que el almidón y los derivados de almidón pertenecen a la clase de polímeros hidroxilados de tipo almidón.

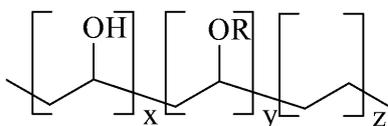
10 Los polímeros hidroxilados de la presente invención pueden tener un peso molecular promedio en peso superior a aproximadamente 10.000 g/mol y/o superior a aproximadamente 40.000 g/mol y/o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 80.000.000 g/mol y/o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 40.000.000 g/mol y/o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000 g/mol. Pueden usarse polímeros hidroxilados de mayor y menor peso molecular junto con polímeros hidroxilados que tienen pesos moleculares promedio en peso dentro de los intervalos anteriormente indicados.

Las modificaciones bien conocidas de polímeros hidroxilados como, por ejemplo, polisacáridos, por ejemplo, almidones naturales, incluyen modificaciones químicas y/o modificaciones enzimáticas. Por ejemplo, el almidón natural puede ser diluido con ácido, hidroxietilado, hidroxipropilado, y/o oxidado. Además, el polímero hidroxilado puede comprender polímero hidroxilado de tipo almidón de maíz dentado natural.

20 En otro ejemplo, el polímero hidroxilado de la presente invención comprende un polímero hidroxilado de almidón. El polímero hidroxilado de almidón puede ser polímero hidroxilado de almidón diluido en ácido y/o polímero hidroxilado de almidón cocinado en medio alcalino. El polímero hidroxilado de almidón puede derivarse de maíz, patata, trigo, tapioca y similares. La relación de peso de amilosa a amilopectina en el polímero hidroxilado de almidón puede ser de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 99:1. En un ejemplo, el polímero hidroxilado de almidón comprende de al menos aproximadamente 10% y/o al menos aproximadamente 20% a aproximadamente 99% y/o a aproximadamente 90% en peso de amilosa.

25 En la presente memoria, "polisacáridos" significa polisacáridos naturales y derivados de polisacáridos o polisacáridos modificados. Los polisacáridos adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, almidones, derivados de almidón, quitosana, derivados de quitosana, derivados de celulosa, gomas, arabinanos, galactanos y mezclas de los mismos.

Ejemplos no limitativos de polivinilalcoholes adecuados para usar como polímeros hidroxilados (solos o en combinación) de la presente invención pueden caracterizarse mediante la siguiente fórmula general:



Estructura I

35 cada R se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄; acilo C₁-C₄; y: $x / x + y + z = 0,5-1,0$. En un ejemplo, el poli(alcohol vinílico) no tiene unidades "y" y/o "z".

40 Los poli(alcoholes vinílicos) de la presente invención pueden injertarse con otros monómeros para modificar sus propiedades. Se ha injertado un amplio intervalo de monómeros a poli(alcohol vinílico). Ejemplos no limitativos de dichos monómeros incluyen acetato de vinilo, estireno, acrilamida, ácido acrílico, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilonitrilo, 1,3-butadieno, metacrilato de metilo, ácido metacrílico, cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo, vinilamina y diversos ésteres de tipo acrilato.

Agentes de asociación

45 Las composiciones que contienen polímero hidroxilado de la presente invención contienen un agente de asociación. El agente de asociación es capaz de asociarse, de forma típica mediante un tipo de unión no covalente, con el polímero hidroxilado, especialmente con los restos hidroxilados de los mismos.

El agente de asociación es un óxido de amina seleccionado del grupo que consiste en óxido de cetildimetilamina, óxido de laurildimetilamina, y óxido de cocamidopropilamina. Un óxido de amina adecuado es comercializado por Stepan Company con el nombre comercial Ammonyl CO.

50 El agente de asociación puede estar presente en la estructura polimérica, por ejemplo en la fibra, a un nivel de más de 0% a menos de aproximadamente 100%. En un ejemplo, el agente de asociación está presente en la estructura polimérica a un nivel de más de 0% y/o de, al menos, aproximadamente 0,001% y/o, al menos,

aproximadamente 0,01% y/o, al menos, aproximadamente 0,1% y/o, al menos, aproximadamente 1% a aproximadamente 50% y/o a aproximadamente 40% y/o a aproximadamente 30% y/o a aproximadamente 15% y/o a aproximadamente 10% y/o a aproximadamente 5% y/o a aproximadamente 3%.

Composición que contiene polímero hidroxilado

- 5 La composición que contiene polímero hidroxilado de la presente invención puede comprender un polímero hidroxilado no sustituido y/o un polímero hidroxilado sustituido. La composición que comprende polímero hidroxilado puede ser una mezcla y/o mezcla de polímeros, por ejemplo, dos o más polímeros hidroxilados diferentes, por ejemplo, un polímero hidroxilado no sustituido (es decir, polímero hidroxilado de almidón de maíz dentado natural) y un polímero hidroxilado sustituido (es decir, un polímero hidroxilado de almidón hidroxietilado).
- 10 En otro ejemplo, la composición que contiene polímero hidroxilado puede comprender dos o más clases diferentes de polímeros hidroxilados como, por ejemplo, polímero hidroxilado de almidón y un polímero hidroxilado de poli(alcohol vinílico).

En la composición que contiene polímero hidroxilado y/o en la estructura fibrosa obtenida de la misma pueden incluirse ingredientes opcionales, por ejemplo, cargas inorgánicas y orgánicas y/o fibras y/o agentes espumantes.

- 15 La composición que contiene polímero hidroxilado puede estar ya formada. En un ejemplo, el polímero hidroxilado puede ser disuelto por contacto con un líquido, por ejemplo agua, para formar la composición que contiene polímero hidroxilado. Este líquido puede ser considerado para los fines de la presente invención como que realiza la función de un plastificante externo. De forma alternativa, puede utilizarse cualquier otro proceso adecuado conocido por el experto en la técnica para producir la composición que contiene polímero hidroxilado de manera
- 20 que la composición que contiene polímero hidroxilado presente propiedades adecuadas para procesar la composición y obtener una estructura polimérica de acuerdo con la presente invención.

- La composición que contiene polímero hidroxilado puede exponerse y/o haber sido expuesta a una temperatura de aproximadamente 23 °C a aproximadamente 140 °C y/o de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 130 °C y/o de aproximadamente 65 °C a aproximadamente 100 °C y/o de aproximadamente 65 °C a
- 25 aproximadamente 95 °C y/o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C cuando se preparan estructuras poliméricas a partir de la composición que contiene polímero hidroxilado. La composición que contiene polímero hidroxilado puede tener, y/o ser expuesta a, una temperatura generalmente superior cuando se preparan las estructuras poliméricas de película y/o espuma, como se describe más adelante.

- El pH de la composición que contiene polímero hidroxilado puede ser de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 11 y/o de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 10 y/o de aproximadamente 3 a aproximadamente 9,5 y/o de aproximadamente 3 a aproximadamente 8,5 y/o de aproximadamente 3,2 a aproximadamente 8 y/o de aproximadamente 3,2 a aproximadamente 7,5.

- En otro ejemplo, una composición que contiene polímero hidroxilado de la presente invención puede comprender al menos aproximadamente 5% y/o al menos aproximadamente 15% y/o de al menos aproximadamente 20% y/o
- 35 30% y/o 40% y/o 45% y/o 50% a aproximadamente 75% y/o 80% y/o 85% y/o 90% y/o 95% y/o 99,5%, en peso de la composición que contiene polímero hidroxilado de un polímero hidroxilado.

El polímero hidroxilado puede tener un peso molecular promedio en peso superior a aproximadamente 10.000 g/mol antes de la reticulación.

- Un sistema de reticulación puede estar presente en la composición que contiene polímero hidroxilado y/o puede ser añadido a la composición que contiene polímero hidroxilado antes del procesamiento por polimerización de la
- 40 composición que contiene polímero hidroxilado.

- La composición que contiene polímero hidroxilado puede comprender a) al menos aproximadamente 5% y/o, al menos, aproximadamente 15% y/o de, al menos, aproximadamente 20% y/o 30% y/o 40% y/o 45% y/o 50% a aproximadamente 75% y/o 80% y/o 85% en peso de la composición que contiene polímero hidroxilado de un
- 45 polímero hidroxilado; b) un sistema de reticulación que comprende de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de la composición que contiene polímero hidroxilado de un agente de reticulación; y c) de aproximadamente 10% y/o 15% y/o 20% a aproximadamente 50% y/o 55% y/o 60% y/o 70% en peso de la composición que contiene polímero hidroxilado de un plastificante externo, p. ej., agua.

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

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.

Tras la reticulación del polímero hidroxilado, el agente de reticulación se vuelve una parte integrante de la estructura polimérica como consecuencia de la reticulación del polímero hidroxilado, como se muestra en la siguiente representación esquemática:

Polímero hidroxilado– Agente de reticulación – Polímero hidroxilado

- 5 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.

10 Ejemplos no limitativos de facilitadores de la reticulación adecuados incluyen ácidos que tienen un pKa de entre 2 y 6 o 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.

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

A. Síntesis de la composición que contiene polímero hidroxilado

Una composición que contiene polímero hidroxilado de la presente invención se puede preparar utilizando un extrusor de tornillo, tal como un extrusor de doble tornillo con venteo.

20 Un cilindro 10 de un extrusor de doble tornillo de APV Baker (Peterborough, Inglaterra) se ilustra de forma esquemática en la Fig. 1A. El cilindro 10 se separa en ocho zonas, identificadas como zonas 1-8. El cilindro 10 encierra el tornillo de extrusión y elementos de mezclado, mostrados de forma esquemática en la Fig. 1B, y sirve como un recipiente de confinamiento durante el proceso de extrusión. Un puerto 12 de alimentación de sólidos está dispuesto en la zona 1 y un puerto 14 de alimentación de líquidos está dispuesto en la zona 1. En la zona 7 se incluye un respiradero 16 para enfriar y disminuir el contenido de líquido, por ejemplo, agua, antes de la salida del extrusor. Puede utilizarse un relleno de venteo opcional, comercializado por APV Baker, para evitar que la composición que contiene polímero hidroxilado se escape a través del venteo 16. El flujo de la composición que contiene polímero hidroxilado a través del cilindro 10 va desde la zona 1 saliendo del cilindro 10 hasta la zona 8.

30 En la Fig. 1B se ilustra de forma esquemática una configuración de tornillo y elemento de mezclado para el extrusor de doble tornillo. El extrusor de doble tornillo comprende una pluralidad de tornillos de rosca doble (TLS) (denominados A y B) y de tornillos de rosca sencilla (SLS) (denominados C y D) instalados en serie. Los elementos de tornillo (A – D) se caracterizan por el número de hilos continuos y el paso de rosca de estos hilos.

35 Un hilo es un filete (con un determinado ángulo de hélice) que envuelve al núcleo del elemento de tornillo. El número de avances de hilo de rosca indica el número de roscados que envuelven al núcleo en cualquier posición determinada a lo largo de la longitud del tornillo. Cuando se aumenta el número de hilos se reduce la capacidad volumétrica del tornillo y se aumenta la capacidad de presión del tornillo.

40 El paso del tornillo es la distancia necesaria para que un roscado complete una revolución del núcleo. Se expresa como el número de diámetros de elemento de tornillo por una revolución completa de un roscado. Cuando se reduce el paso de rosca del tornillo se aumenta la presión generada por el tornillo y se reduce la capacidad volumétrica del tornillo.

La longitud de un elemento de tornillo se expresa como la relación entre la longitud del elemento dividida por el diámetro del elemento.

45 Este ejemplo utiliza TLS y SLS. El elemento de tornillo A es un TLS con un paso de rosca de 1,0 y una relación longitudinal de 1,5. El elemento de tornillo B es un TLS con un paso de rosca de 1,0 y una relación L/D de 1,0. El elemento de tornillo C es un SLS con un paso de rosca de $\frac{1}{4}$ y una relación longitudinal de 1,0. El elemento de tornillo D es un SLS con un paso de rosca de $\frac{1}{4}$ y una relación longitudinal de $\frac{1}{2}$.

50 Con los elementos de tornillo SLS y TLS también se incluyen de serie paletas bilobulares, E, que sirven como elementos mezcladores para mejorar el mezclado. Se utilizan diferentes configuraciones de paletas bilobulares y elementos inversores F, tornillos de rosca simple y de rosca doble roscados en dirección opuesta, para controlar el flujo y el correspondiente tiempo de mezclado.

En la zona 1, el polímero hidroxilado es alimentado por la abertura de alimentación de sólidos a una velocidad de 230 gramos/minuto utilizando un alimentador por pérdida de peso K-Tron (Pitman, NJ, EE. UU.). Este polímero hidroxilado es combinado dentro del extrusor (zona 1) con agua, un plastificante externo, añadido por el alimentador de líquidos a una velocidad de 146 gramos/minuto utilizando una bomba de diafragma Milton Roy (Ivyland, PA, EE. UU.) (7,2 l [1,9 galones]

5 por hora de cabeza de bomba) para formar una suspensión acuosa de polímero hidroxilado/agua. Esta suspensión acuosa se transfiere hacia la parte inferior del cilindro del extrusor y es cocinada, en presencia de un agente alcalino como, por ejemplo, hidróxido amónico y/o hidróxido sódico. El cocinado causa la disociación de un hidrógeno de, al menos, un resto hidroxilo en el polímero hidroxilado con respecto al resto hidroxilo creando, por lo tanto, una carga negativa en el átomo de oxígeno del resto hidroxilo afectado. Este átomo de oxígeno se encuentra ahora abierto para asociarse mediante un agente de asociación como, por ejemplo, un compuesto de amonio cuaternario, por ejemplo, una amina cuaternaria. Por tanto, se añade un agente de asociación a la suspensión acuosa de polímero hidroxilado/agua creando, por lo tanto, un polímero hidroxilado asociado.

En la Tabla 1 se describe la temperatura, la presión y la correspondiente función de cada zona del extrusor.

10 Tabla I

Zona	Temp.(°F)	Presión	Descripción del tornillo	Objetivo
1	70	Baja	Alimentación/Transporte	Alimentación y mezclado
2	70	Baja	Transporte	Mezclado y transporte
3	70	Baja	Transporte	Mezclado y transporte
4	130	Baja	Presión/Reducción del transporte	Transporte y calentamiento
5	300	Media	Generador de presión	Cocinado a presión y temperatura
6	250	Alta	Inversión	Cocinado a presión y temperatura
7	210	Baja	Transporte	Enfriamiento y transporte (con venteo)
8	210	Baja	Generador de presión	Transporte

15 Cuando la suspensión acuosa sale del extrusor, una parte de la suspensión acuosa de polímero hidroxilado/agua asociada puede ser descartada y otra parte (100 g) puede ser alimentada a un Zenith[®], tipo PEP II (Sanford NC, EE. UU.), y bombeada a un mezclador estático tipo SMX (Koch-Glitsch, Woodridge, Illinois, EE. UU.). El mezclador estático se utiliza para combinar aditivos adicionales como, por ejemplo, agentes de reticulación, facilitadores de la reticulación, plastificantes externos como, por ejemplo, agua, con la suspensión acuosa de polímero hidroxilado/agua para formar una composición que contiene polímero hidroxilado. Los aditivos son bombeados al mezclador estático a través de bombas PREP 100 HPLC (Chrom Tech, Apple Valley MN, EE. UU.). Estas bombas proporcionan una capacidad de adición de presión elevada y bajo volumen. La composición que contiene polímero hidroxilado asociada de la presente invención está lista para ser sometida a un procesamiento para formar una estructura polimérica que contiene polímero hidroxilado.

20 *B. Procesamiento por polimerización*

La expresión “procesamiento por polimerización” en la presente memoria significa cualquier operación y/o proceso por el cual se forma una estructura polimérica que comprende un polímero hidroxilado a partir de una composición que contiene polímero hidroxilado.

25 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 filamentos continuos, hilado por rotación y/o producción de fibra de filamentos continuos.

30 *C. Estructura polimérica*

La composición que contiene polímero hidroxilado puede ser sometida a una o más operaciones de formación de estructura polimérica mediante la cual la composición que contiene polímero hidroxilado sea procesada para obtener una estructura polimérica en forma de fibra que comprenda el polímero hidroxilado y, de forma opcional, un sistema de reticulación, según la presente invención.

35 El sistema de reticulación con el agente de reticulación enlaza los polímeros hidroxilados para obtener la estructura polimérica de la presente invención, que es sometida o no a una etapa de curado. En otras palabras, el sistema de reticulación de acuerdo con la presente invención reticula aceptablemente, según se determina mediante el método de ensayo de la resistencia a la tracción en húmedo total inicial descrito en la presente memoria, los polímeros hidroxilados de una composición que contiene polímero hidroxilado procesados juntos con el agente de reticulación para formar una estructura polimérica integrada. El agente de reticulación es un “componente” de la estructura polimérica. Sin el agente de reticulación no podría formarse ninguna estructura polimérica de acuerdo con la presente invención.

Las estructuras poliméricas de la presente invención no incluyen recubrimientos y/u otros tratamientos de la superficie para aplicar a una forma pre-existente, tal como un recubrimiento sobre una fibra, película o espuma.

En un ejemplo, la estructura polimérica obtenida puede curarse a una temperatura de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 315 °C y/o de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 250 °C y/o 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 período de tiempo de aproximadamente 0,01 segundos y/o 1 segundo y/o 5 segundos 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. Los métodos de curado alternativos pueden incluir métodos de radiación tales como UV, haz E, IR y otros métodos para elevar la temperatura.

Además, la estructura polimérica también puede ser curada a temperatura ambiente durante días después del curado a una temperatura superior a la temperatura ambiente o en lugar del curado a una temperatura superior a la temperatura ambiente.

La estructura polimérica puede presentar una resistencia a la tracción en húmedo total inicial, medida mediante el método de ensayo de la resistencia a la tracción en húmedo total inicial descrito en la presente memoria de, al menos, aproximadamente 1,18 g/cm (3 g/pulg) y/o, al menos, aproximadamente 1,97 g/cm (5 g/pulg) y/o, al menos, aproximadamente 5,91 g/cm (15 g/pulg.) y/o, al menos, aproximadamente 9,84 g/cm (25 g/pulg.) a aproximadamente 51. 18 g/cm (130 g/pulg) y/o a aproximadamente 43,31 g/cm (110 g/pulg) y/o a aproximadamente 35,43 g/cm (90 g/pulg) y/o a aproximadamente 25,53 g/cm (75 g/pulg) y/o a aproximadamente 23,62 g/cm (60 g/pulg) y/o a aproximadamente 21,65 g/cm (55 g/pulg) y/o a aproximadamente 19,69 g/cm (50 g/pulg).

En un ejemplo, una estructura polimérica de la presente invención puede comprender de, al menos, aproximadamente 20% y/o 30% y/o 40% y/o 45% y/o 50% a aproximadamente 75% y/o 80% y/o 85% y/o 90% y/o 95% y/o 99,5%, en peso, de la estructura polimérica de un polímero hidroxilado.

Síntesis de la estructura polimérica

A continuación se muestran ejemplos no limitativos de procesos para preparar estructuras poliméricas de acuerdo con la presente invención.

i) Formación de fibras

Se prepara una composición que contiene polímero hidroxilado según la síntesis de una composición que contiene polímero hidroxilado descrita anteriormente. Como se muestra en la Fig. 2, la composición que contiene polímero hidroxilado puede ser procesada para obtener una estructura polimérica. La composición que contiene polímero hidroxilado presente en un extrusor 103 es bombeada a una matriz 104 utilizando bombas 102 tales como una Zenith[®], tipo PEP II, que tiene una capacidad de 0,6 centímetros cúbicos por revolución (cc/rev), fabricado por Parker Hannifin Corporation, Zenith Pumps division, de Sanford, NC, EE. UU. El flujo de polímero hidroxilado, tal como el almidón, que entra en la matriz 104 se controla ajustando el número de revoluciones por minuto (rpm) de la bomba 103. Las conducciones que conectan el extrusor 102, la bomba 103, la matriz 104 y, de forma opcional, un mezclador 116 se calientan eléctricamente y se controlan termostáticamente a 65 °C.

La matriz 104 tiene varias filas de boquillas 200 de extrusión circulares separadas entre sí por un paso de rosca P (Fig. 3) de aproximadamente 1,524 milímetros (aproximadamente 0,060 pulgadas). Cada boquilla 200 tiene un diámetro (D2) interno individual de aproximadamente 0,305 milímetros (aproximadamente 0,012 pulgadas) y un diámetro (D1) externo individual de aproximadamente 0,813 milímetros (aproximadamente 0,032 pulgadas). Cada boquilla 200 está rodeada por un orificio 250 anular ensanchado divergentemente formado en una placa 260 (Figs. 3 y 4) que tiene un espesor de aproximadamente 1,9 milímetros (aproximadamente 0,075 pulgadas). Un diseño de una pluralidad de los orificios 250 ensanchados divergentemente en la placa 260 corresponde a un diseño de boquillas 200 de extrusión. Los orificios 250 tienen un diámetro mayor D4 (Figs. 3 y 4) de aproximadamente 1,372 milímetros (aproximadamente 0,054 pulgadas) y un diámetro menor D3 de 1,17 milímetros (aproximadamente 0,046 pulgadas) para atenuar el aire. La placa 260 se fijó de manera que las fibras embrionarias 110 que son extruidas a través de las boquillas 200 están rodeadas y atenuadas por corrientes de aire humidificado generalmente cilíndricas suministradas a través de los orificios 250. Las boquillas pueden extenderse a una distancia de aproximadamente 1,5 mm a aproximadamente 4 mm y, más específicamente, de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 3 mm, más allá de una superficie 261 de la placa 260 (Fig. 3). Como se muestra en la Fig. 5, se forma una pluralidad de orificios 300 de aire fronterizo obturando boquillas de dos filas externas en cada lado de la pluralidad de boquillas, vistas en plano, de manera que cada uno de los orificios de la capa fronteriza comprende una abertura anular 250 descrita en la presente memoria más arriba. De forma adicional se bloquean una de cada dos filas y de cada dos columnas de las restantes boquillas capilares para aumentar la separación entre las boquillas capilares activas.

Como se muestra en la Fig. 2, la atenuación del aire puede proporcionarse calentando el aire comprimido de una fuente 106 con un calentador 108 de resistencia eléctrica, por ejemplo, un calentador fabricado por Chromalox, Division of Emerson Electric, de Pittsburgh, PA, EE. UU. Se agrega una cantidad de vapor 105 apropiada a una

5 presión absoluta de aproximadamente 240 a aproximadamente 420 kilopascales (kPa), controlado por una válvula globo (no representada) para saturar o casi saturar el aire calentado en las condiciones de la conducción 115 alimentadora eléctricamente calentada y termostáticamente controlada. El condensado es retirado en un separador 107 eléctricamente calentado y termostáticamente controlado. El aire de atenuación tiene una presión absoluta de aproximadamente 130 kPa a aproximadamente 310 kPa, medida en la conducción 115. Las fibras 110 de estructura polimérica que son extruidas tienen un contenido de humedad de aproximadamente 20% y/o 25% a aproximadamente 50% y/o 55% en peso. Las fibras 110 de estructura polimérica se secan mediante una corriente 109 de aire de secado que tiene una temperatura de aproximadamente 149 °C (aproximadamente 300 °F) a aproximadamente 315 °C (aproximadamente 600 °F) con un calentador de resistencia eléctrica (no representado) suministrado a través de boquillas 112 de secado y descargado en un ángulo generalmente perpendicular a la orientación general de las fibras embrionarias que son extruidas. Las fibras de estructura polimérica se secan partiendo de un contenido de humedad de aproximadamente 45% a un contenido de humedad de aproximadamente 15% (es decir, partiendo de una consistencia de aproximadamente 55% a una consistencia de aproximadamente 85%) y después son recogidas en un dispositivo colector 111, tal como, por ejemplo, una banda porosa móvil.

Los parámetros del proceso son los siguientes:

Muestra	Unidades	
Caudal de aire de atenuación	g/min	2500
Temperatura del aire de atenuación	°C	93
Caudal de vapor de atenuación	g/min	500
Presión del indicador de vapor de atenuación	kPa	213
Presión del indicador de atenuación en la conducción de suministro	kPa	26
Temperatura de salida de atenuación	°C	71
Velocidad de la bomba de solución	Revs/min	35
Flujo de solución	g/min/orificio	0,18
Caudal de aire de secado	g/min	10200
Tipo de conducto de aire		Ranuras
Dimensiones del conducto de aire	mm	356 x 127
Velocidad mediante tubo estático de Pitot	M/s	34
Temperatura del aire de secado en el calentador	°C	260
Posición del conducto seco desde la matriz	mm	80
Ángulo del conducto de secado con respecto a las fibras	grados	0

Proceso de fabricación de estructuras poliméricas

Las estructuras poliméricas de la presente invención pueden obtenerse mediante cualquier proceso adecuado conocido por el experto en la técnica.

20 Un ejemplo no limitativo de proceso adecuado para preparar una estructura polimérica según la presente invención comprende la etapa de obtener una estructura polimérica que comprende un polímero hidroxilado a partir de una composición que contiene un polímero hidroxilado que comprende una forma sustituida del polímero hidroxilado.

25 En otro ejemplo adicional, se proporciona un proceso de formación de estructura polimérica que comprende un polímero hidroxilado, en donde el proceso comprende la etapa de someter una composición que contiene polímero hidroxilado que comprende un polímero hidroxilado a un procesamiento para obtener una estructura polimérica que comprende el polímero hidroxilado.

En un ejemplo de la presente invención, se proporciona un proceso de fabricación de una estructura polimérica que comprende un polímero hidroxilado, en donde el proceso comprende las etapas de:

- 30 a. Proporcionar una composición que contiene polímero hidroxilado que comprende un polímero hidroxilado y un agente de asociación según se define en la reivindicación 1; y
- b. Someter la composición que contiene polímero hidroxilado que comprende el polímero hidroxilado y el agente de asociación a un procesamiento de formación de estructura polimérica.

En un ejemplo, se asocia un polímero hidroxilado, en concreto uno o más restos hidroxilo presentes en el polímero hidroxilado, durante una etapa de asociación con un agente de asociación durante un tiempo suficiente para permitir que se forme una estructura polimérica que comprende el polímero hidroxilado y agente de asociación. En otras palabras, sin pretender imponer ninguna teoría, el agente de asociación influye de forma temporal en las propiedades del polímero hidroxilado de modo que puede ser hilado y/o sometido a un procesamiento para formar una estructura polimérica, por ejemplo, una fibra.

La etapa de asociación puede comprender someter el polímero hidroxilado a un pH alcalino. Por ejemplo, la etapa de asociación puede comprender someter el polímero hidroxilado a un pH superior a 7 y/o, al menos, aproximadamente 7,5 y/o, al menos, aproximadamente 8 y/o, al menos, aproximadamente 8,5. Para alcanzar el pH alcalino, puede usarse un agente alcalino en la etapa de asociación. Pueden seleccionarse ejemplos no limitativos de agentes alcalinos adecuados del grupo que consiste en hidróxido sódico, hidróxido cálcico, hidróxido de magnesio, hidróxido potásico, hidróxido amónico y mezclas de los mismos. Además, la etapa de asociación puede transcurrir a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 140 °C y/o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 120 °C y/o de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 100 °C.

La etapa de asociación puede comprender la interacción del polímero hidroxilado con un agente de asociación para formar un polímero hidroxilado asociado.

La etapa de obtención de una fibra a partir del polímero hidroxilado asociado puede comprender someter el polímero hidroxilado asociado a un pH ácido. Por ejemplo, la etapa de obtención de una fibra a partir del polímero hidroxilado puede comprender someter el polímero hidroxilado asociado a un pH inferior a 7 y/o inferior a aproximadamente 6 y/o inferior a aproximadamente 5 y/o inferior a aproximadamente 4,5 y/o inferior a aproximadamente 4. Para alcanzar el pH ácido, puede usarse un agente ácido en la etapa de obtención de una fibra. Pueden seleccionarse ejemplos no limitativos de agentes ácidos adecuados del grupo que consiste en: ácido acético, ácido benzoico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido maleico, ácido ftálico, ácido fosfórico, ácido succínico y mezclas de los mismos y/o sus sales, preferiblemente sus sales de amonio como, por ejemplo, glicolato de amonio, citrato de amonio, sulfato de amonio, cloruro de amonio, y mezclas de los mismos. Además, la etapa de obtención de una fibra puede transcurrir a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C y/o de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 95 °C.

La etapa de obtención de una estructura polimérica puede comprender el hilado del polímero hidroxilado asociado de modo que se forme una fibra que comprenda un polímero hidroxilado y un agente de asociación. El hilado puede ser cualquier operación de hilado conocida por el experto en la técnica.

El proceso de la presente invención puede también comprender una etapa de recogida de una pluralidad de las fibras para formar una banda.

Métodos de ensayo

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 °C \pm 2,2 °C (73 °F \pm 4,4 °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 °C \pm 2,2 °C (73 °F \pm 4 °F) y una humedad relativa del 50% \pm 10% durante 24 horas antes de capturar las imágenes.

A. Método de ensayo de máximo de tensión de tracción en húmedo aparente

El siguiente ensayo ha sido diseñado para medir el máximo de tensión de tracción en húmedo aparente de una fibra de almidón durante los primeros minutos de humectación de las fibras para reflejar las expectativas del consumidor en la vida real en cuanto a las propiedades de resistencia del producto final, tal como, por ejemplo, un papel higiénico, durante su uso.

(A) Materiales:

- Humidificador ultrasónico Sunbeam[®], Modelo 696-12, fabricado por Sunbeam Household Products Co. de McMinnville, TN, EE. UU. El humidificador tiene un interruptor de encendido/apagado y funciona a temperatura ambiente. A una salida se conectó una longitud de 68,6 cm (27 pulgadas) de una manguera de caucho de 1,6 cm (0,625 pulgadas) de OD y 0,6 cm (0,25 pulgadas) de ID. Si el funcionamiento es correcto, el humidificador producirá entre 0,54 y 0,66 gramos de agua por minuto en forma de nebulización.

La velocidad de la gotícula de agua y el diámetro de la gotícula de agua de la nebulización generada por el humidificador puede medirse utilizando técnicas fotogramétricas. Las imágenes pueden ser capturadas utilizando una cámara digital Nikon[®], modelo D1, de Japón, de 3 megapíxeles equipada con un anillo de acoplamiento de 37 mm, un fuelle Nikon[®] PB-6 y una lente auto-focus AF Micro Nikkor[®] de 200 mm 1:4D. Cada píxel tenía un tamaño de aproximadamente 3,5 micrómetros, considerando un píxel cuadrado. Las imágenes pueden tomarse

en modo sombra utilizando un Nano Twin Flash (High-Speed Photo-Systeme de Wedel, Alemania). Para procesar las imágenes puede utilizarse cualquier número de paquetes de procesamiento de imágenes comercial. El tiempo de permanencia entre los dos flashes de este sistema se fija a 5, 10 y 20 microsegundos. La distancia recorrida por las gotículas de agua entre flashes se utiliza para calcular la velocidad de la gotícula.

- 5 Se observó que las gotículas de agua tenían un diámetro de aproximadamente 12 micrómetros a aproximadamente 25 micrómetros. Se determinó que la velocidad de las gotículas de agua a una distancia de aproximadamente (25 ± 5) mm de la salida de una manguera flexible era de aproximadamente 27 metros por segundo (m/sec), que oscila de aproximadamente 15 m/sec a aproximadamente 50 m/sec. Obviamente, cuando la corriente de nebulización encuentra aire ambiental, la velocidad de las gotículas de agua disminuye y aumenta la distancia desde la salida de la manguera debido a las fuerzas de arrastre.

La manguera flexible se coloca de manera que la corriente de nebulización recubra totalmente las fibras para humedecerlas bien. Para que la fibra no resulte dañada o rota por la corriente de nebulización se ajusta la distancia entre la salida de la manguera flexible y la fibra hasta que la corriente de nebulización se detiene en o justamente después de la fibra.

- 15 • Reómetro de estiramiento de filamentos (FSR) con transductor de fuerza de 1 gramo, modelo 405A, fabricado por Aurora ScienInc., de Aurora, Ontario, Canadá, equipado con un pequeño gancho de metal. Los ajustes iniciales del instrumento son:

distancia inicial = 0,1 cm	velocidad de deformación = $0,1 \text{ s}^{-1}$
Límite de deformación Hencky = 4	valores por segundo = 25
tiempo post-movimiento = 0	

- 20 El FSR está basado en un diseño similar al descrito en el artículo titulado "A Filament Stretching Device For Measurement Of Extensional Viscosity", publicado por J. Rheology 37 (6), 1993, páginas 1081-1102 (Tirtaatmadja y Sridhar), incorporado como referencia en la presente memoria, pero con las siguientes modificaciones:

- (a) El FSR está orientado de manera que las dos placas terminales pueden moverse en una dirección vertical.
- (b) El FSR comprende dos accionadores lineales de tornillo de bola, Model PAG001 (fabricado por Industrial Device Corp. of Petaluma, CA, EE. UU.), recibiendo cada accionador la transmisión de un motor paso a paso (por ejemplo, Zeta[®] 83-135, fabricado por Parker Hannifin Corp., Compumotor Division, Rohnert Park, CA, EE. UU.). Uno de los motores puede estar equipado con un codificador de señales (por ejemplo, modelo E151000C865, fabricado por Dynapar Brand, Danaher Controls de Gurnee, IL, EE. UU.) para detectar la posición del accionador. Los dos accionadores pueden ser programados para recorrer distancias iguales a igual velocidad pero en direcciones opuestas.
- (c) La distancia máxima entre las placas terminales es de aproximadamente 813 mm (aproximadamente 32 pulgadas).

Un módulo de acondicionamiento de señal de canal único de banda ancha, Modelo 5B41-06, fabricado por Analog Devices Co. de Norwood, MA, EE. UU. puede usarse para acondicionar la señal del transductor de fuerza, Modelo 405A, fabricado por Aurora Scientific Inc., de Aurora, Ontario, Canadá.

- 35 *Ejemplo de fibras que contienen polímero hidroxilado y método para determinar el máximo de tensión de tracción en húmedo aparente de las mismas*

Se añaden veinticinco gramos de un polímero hidroxilado no sustituido, por ejemplo, almidón Eclipse G (almidón de maíz dentado diluido en ácido de peso molecular promedio de aproximadamente 3.000.000 g/mol, de A. E. Staley Manufacturing Corporation de Decatur, IL, EE. UU.), 10,00 gramos de un polímero hidroxilado, por ejemplo, solución al 10% de Celvol 310 en agua (Etenol, homopolímero de Celanese Ltd. Dallas, Texas, EE. UU.) (4% con respecto al peso del almidón), 1,00 gramos de un agente alcalino, por ejemplo, solución al 25% de hidróxido sódico (1% con respecto al peso de almidón), 0,67 g de un agente de sustitución, por ejemplo, Arquad 12-37W (Cloruro de trimetildecilamonio de Akzo Nobel Chemicals Inc. de Chicago, Illinois, EE. UU.) (1% con respecto al peso del almidón), y 50 gramos de agua a un vaso de precipitados de 200 ml. Se coloca el vaso de precipitados en un baño de agua y se deja hervir durante aproximadamente una hora agitando manualmente la mezcla de almidón para romper la estructura del almidón y evaporar la cantidad de agua hasta dejar aproximadamente 25 gramos de agua en el vaso de precipitados.

A continuación, se añaden al vaso de precipitados 1,66 gramos de un agente de reticulación, por ejemplo, Parex[®] 490 de Lanxess Corp. (anteriormente Bayer Corp.), Pittsburgh, PA, EE. UU. (3% de resina de urea-glyoxal con respecto al peso del almidón), y 4,00 gramos de un mediador de la reticulación, por ejemplo, solución de cloruro amónico al 25% (4% con respecto al peso del almidón) y se mezcla. A continuación, se enfría la mezcla a una temperatura de aproximadamente 40 °C. Se transfiere una parte de la mezcla a una jeringa de 10 centímetros cúbicos (cc) y se extrae

a partir de los mismos para formar una fibra. La fibra se alarga manualmente de modo que la fibra tenga un diámetro de entre aproximadamente 10 μm y aproximadamente 100 μm . A continuación, se suspende la fibra en aire ambiental durante aproximadamente un minuto para permitir que la fibra se seque y solidifique. La fibra se coloca sobre una bandeja de aluminio y se cura en un horno de convección durante aproximadamente 10 minutos a una temperatura de aproximadamente 130 °C. La fibra curada se coloca después en una habitación a una temperatura constante de aproximadamente 22 °C y una humedad relativa constante de aproximadamente 25% durante aproximadamente 24 horas.

Puesto que las fibras individuales son frágiles, puede usarse una pieza 90 (Fig. 6) para sostener la fibra 110. La pieza 90 puede ser fabricada con un papel de copia de oficina habitual o un material igual de ligero. En un ejemplo ilustrativo de la Fig. 6, la pieza 90 comprende una estructura rectangular que tiene un tamaño general de aproximadamente 20 milímetros por aproximadamente 8 milímetros, con un recorte rectangular 91 de un tamaño de aproximadamente 9 milímetros por aproximadamente 5 milímetros en el centro de la pieza 90. Los extremos 110a, 110b de la fibra 110 pueden ser fijados a los extremos de la pieza 90 con un cinta adhesiva 95 (tal como, por ejemplo, una cinta Scotch convencional), o de otra manera, de forma que la fibra 110 cubra la distancia (de aproximadamente 9 milímetros en el presente ejemplo) del recorte 91 en el centro de la pieza 90, como se muestra en la Fig. 6. Para mayor facilidad de montaje, la pieza 90 puede tener un orificio 98 en la parte superior de la pieza 90 con una estructura para recibir un gancho adecuado acoplado en la placa superior del transductor de fuerza. Antes de aplicar una fuerza a la fibra, puede medirse el diámetro de la fibra con un microscopio óptico en 3 posiciones para después promediarlo y obtener el diámetro de fibra promedio utilizado en los cálculos.

La pieza 90 puede montarse después sobre un reómetro de estiramiento de fibras (no representado) de manera que la fibra 110 se encuentre prácticamente paralela a la dirección de la carga "P" (Fig. 6) que se va a aplicar. Pueden cortarse partes laterales de la pieza 90 que están paralelas a la fibra 110 (a lo largo de las líneas 92, Fig. 6) de manera que la fibra 110 sea el único elemento que reciba la carga.

A continuación la fibra 110 puede ser humedecida suficientemente. Por ejemplo, puede encenderse un humidificador ultrasónico (no representado) con una manguera de caucho colocada a una distancia de aproximadamente 200 milímetros (aproximadamente 8 pulgadas) de la fibra para dirigir la nebulización de salida directamente hacia la fibra. La fibra 110 puede ser expuesta al vapor durante aproximadamente un minuto, después de lo cual puede aplicarse la carga de fuerza P a la fibra 110. La fibra 110 se mantiene expuesta al vapor durante la aplicación de la carga de fuerza que transmite una fuerza de elongación a la fibra 110. Debe comprobarse que la fibra 110 se encuentra continuamente dentro de la corriente principal de la salida del humidificador cuando se aplica la fuerza a la fibra. Si está correctamente expuesta, de forma típica se observan gotículas de agua sobre la fibra o alrededor de la fibra 110. Antes de su uso se deja equilibrar el humidificador, su contenido y la fibra 110 a temperatura ambiente.

Utilizando las mediciones de carga de fuerza y diámetro, puede calcularse la tensión de tracción en húmedo en unidades MPa (MegaPascuales). El ensayo puede ser repetido múltiples veces, por ejemplo ocho veces. Se promedian los resultados de las mediciones de la tensión de tracción en húmedo de ocho fibras. Las lecturas de fuerza del transductor de fuerza son corregidas para la masa de la pieza residual restando de todo el conjunto de lecturas de fuerza la señal media de fuerza del transductor recogida después de que la fibra se haya roto. La tensión en el momento de la ruptura de la fibra puede calcularse dividiendo la máxima fuerza generada en la fibra entre el área de la sección transversal de la fibra utilizando las mediciones del microscopio óptico del diámetro de la fibra promedio medido antes de realizar el ensayo. La separación de placa inicial (bps) real puede depender de la muestra particular analizada, pero se registra para calcular la deformación de ingeniería real de la muestra. En el presente ejemplo se obtuvo una tensión de tracción en húmedo media resultante de 0,33 MPa con una desviación estándar de 0,29.

B. Método de ensayo del diámetro de fibra promedio

Se corta una banda que comprende fibras de un peso por unidad de superficie apropiado (aproximadamente de 5 gramos/metro cuadrado a 20 gramos/metro cuadrado) 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 distancias espaciales de las imágenes se utiliza un micrómetro de microscopio de vidrio. La resolución aproximada de las imágenes es 1 $\mu\text{m}/\text{pixel}$. 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.

Las imágenes se analizan de modo similar al descrito 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 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 píxel 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 ponderado en longitud de los diámetros de fibra contenidos en la imagen.

C. Método de ensayo de resistencia a la tracción en húmedo total 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 pulgadas) por minuto y una longitud de referencia de aproximadamente 2,54 cm (1,0 pulgadas), usando una tira de una estructura polimérica de 2,54 cm (1 pulgada) de anchura y una longitud superior a 7,62 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 DM y DTM se determinan utilizando el equipo anterior y los cálculos se realizan de la siguiente manera:

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

El valor de la resistencia a la tracción en húmedo total 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:

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

Si la resistencia a la tracción en húmedo total inicial de una estructura polimérica que comprende un sistema de reticulación de la presente invención es al menos 1,18 g/cm (3 g/pulg.) y/o al menos 1,57 g/cm (4 g/pulg.) y/o al menos 1,97 g/cm (5 g/pulg.), entonces el sistema de reticulación es aceptable y está dentro del ámbito de la presente invención. Preferiblemente, la resistencia a la tracción en húmedo total inicial es inferior o igual a aproximadamente 23,62 g/cm (60 g/pulg.) y/o inferior o igual a aproximadamente 21,65 g/cm (55 g/pulg.) y/o inferior o igual a aproximadamente 19,69 g/cm (50 g/pulg.).

D. Método de ensayo de la presencia de agente de asociación

Cuando un agente de asociación está presente en una estructura polimérica como, por ejemplo, una fibra, y/o en una estructura fibrosa y/o en un producto higiénico de papel tisú, puede determinarse utilizando métodos de ensayo estándar, especialmente HPLC-espectroscopía de masas o CG-espectroscopía de masas o electroforesis capilar-espectroscopía de masas; se describen ejemplos de dichos métodos en Vogt, Carla; Heinig, Katja. Análisis de trazas de tensioactivos usando técnicas cromatográficas y electroforéticas. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry (1999), 363(7), 612-618. CODEN: FJACES ISSN:0937-0633. CAN 130:283696 AN 1999:255335 CAPLUS.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una estructura polimérica en forma de fibra, en la que la fibra comprende un polímero que contiene hidroxilo no sustituido y/o un polímero que contiene hidróxilo sustituido, y un agente de asociación en donde el agente de asociación es un óxido de amina, en donde el óxido de amina se selecciona del grupo que consiste en óxido de cetildimetilamina, óxido de laurildimetilamina y óxido de cocamidopropilamina, y en donde la fibra presenta un máximo de tensión de tracción en húmedo aparente superior a 0,2 MPa.
2. La fibra según la reivindicación 1, en la que el polímero hidroxilado no sustituido tiene un peso molecular promedio en peso de, al menos, 10.000 g/mol.
3. La fibra según la reivindicación 1, en la que el polímero hidroxilado no sustituido comprende almidón.
- 10 4. La fibra según la reivindicación 1, en la que la fibra tiene un diámetro de fibra promedio inferior a 50 µm.
- 15 5. La fibra según la reivindicación 1, en la que el polímero hidroxilado se selecciona del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico), derivados de poli(alcohol vinílico), copolímeros de poli(alcohol vinílico), almidón, derivados de almidón, copolímeros de almidón, quitosana, derivados de quitosana, copolímeros de quitosana, celulosa, derivados de celulosa como, por ejemplo, derivados de éter y éster de celulosa, copolímeros de celulosa, gomas, arabinanos, galactanos, proteínas, y diversos polisacáridos adicionales y mezclas de los mismos.
6. Uso de una fibra según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en una banda, en donde la banda presenta una resistencia a la tracción en húmedo total inicial superior a 10 g/2,54 cm (10 g/pulg).
- 20 7. Un proceso para fabricar una fibra según las reivindicaciones 1-5, en donde el proceso comprende las etapas de:
 - (a) proporcionar una composición que contiene polímero hidroxilado que comprende un polímero hidroxilado y un agente de asociación; y
 - (b) procesar el polímero de la composición que contiene polímero hidroxilado que comprende el polímero hidroxilado y el agente de asociación para formar una estructura polimérica en forma de fibra.
- 25 8. El proceso según la reivindicación 9, en el que la etapa (b) comprende una etapa en la que el polímero hidroxilado sustituido es sometido a un pH ácido.
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 9-10, en donde el proceso además comprende una etapa en la que se recoge una pluralidad de las fibras para formar una banda.

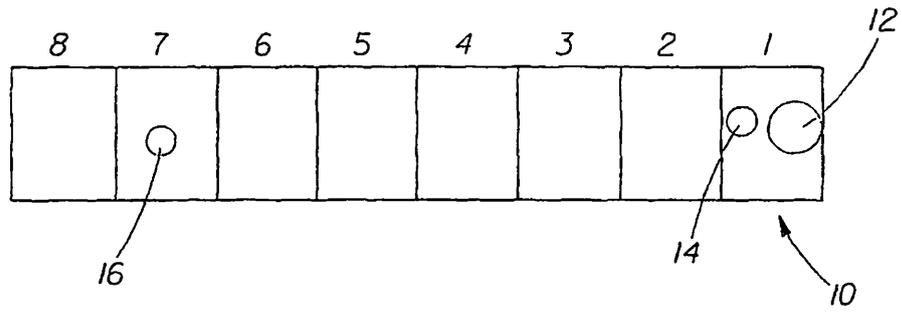


Fig. 1A

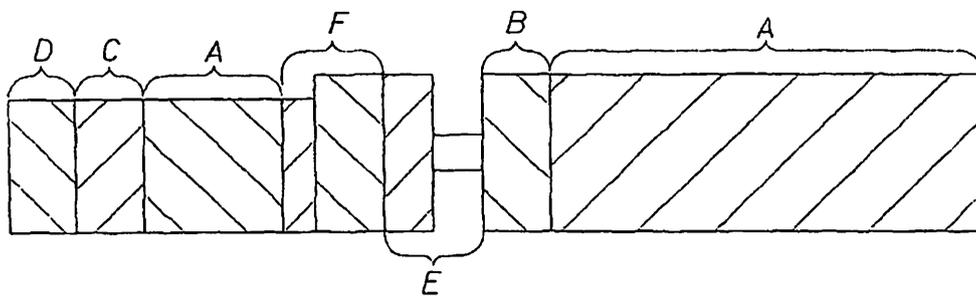


Fig. 1B

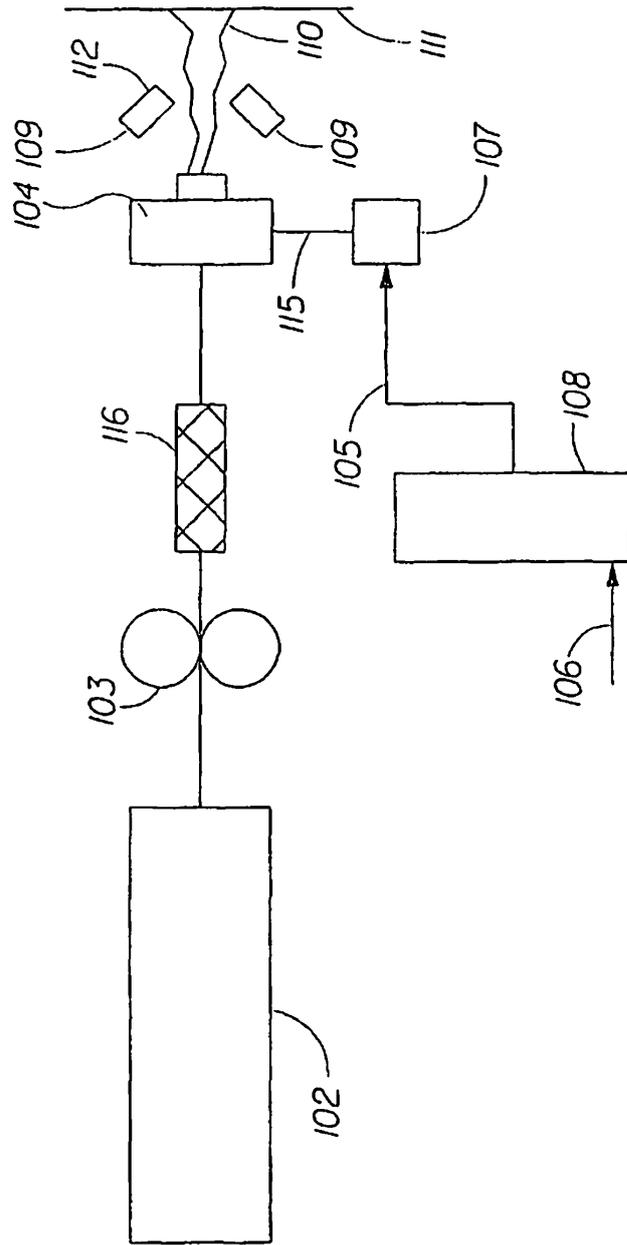


Fig. 2

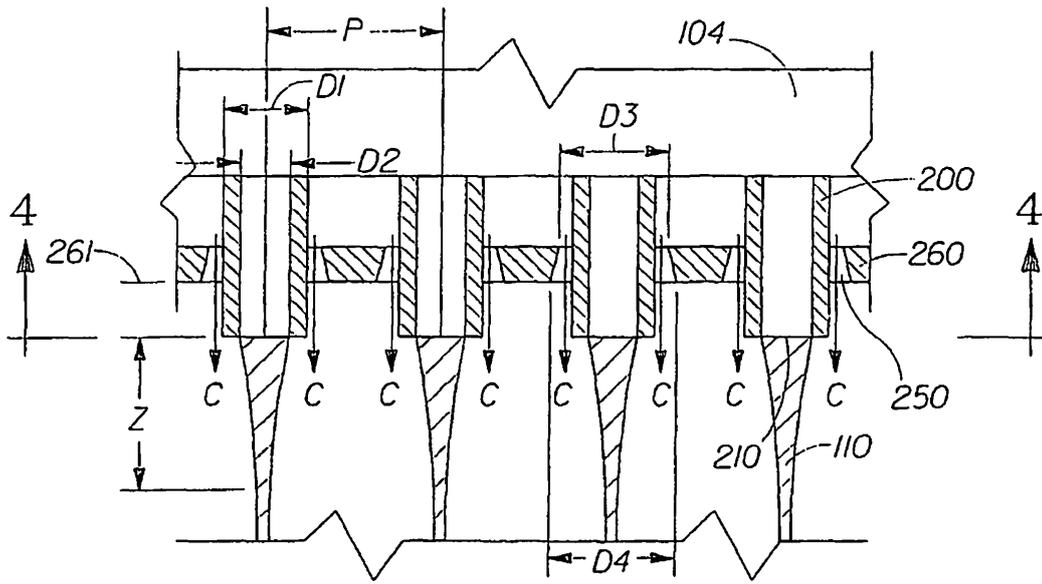


Fig. 3

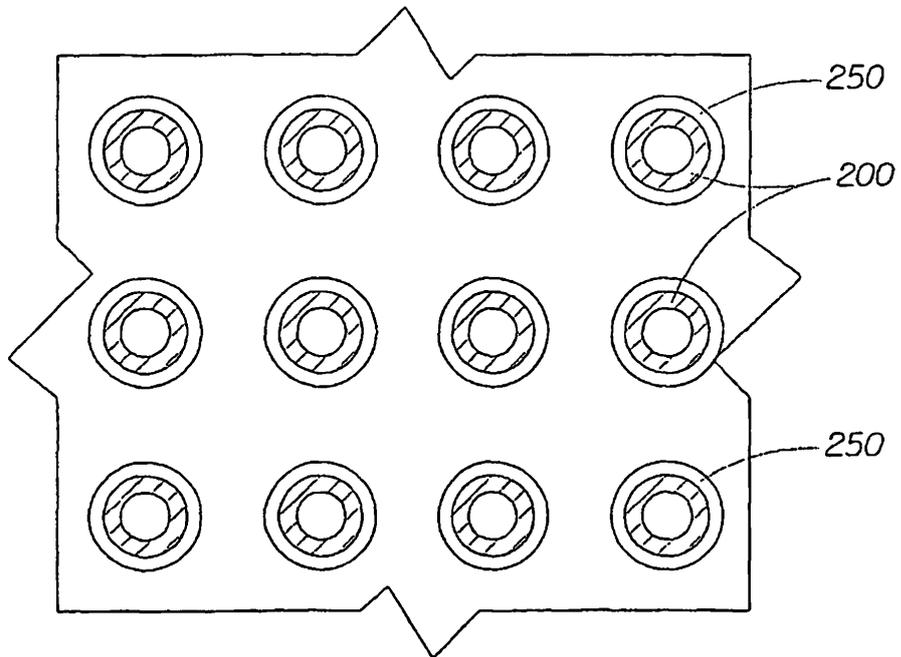


Fig. 4

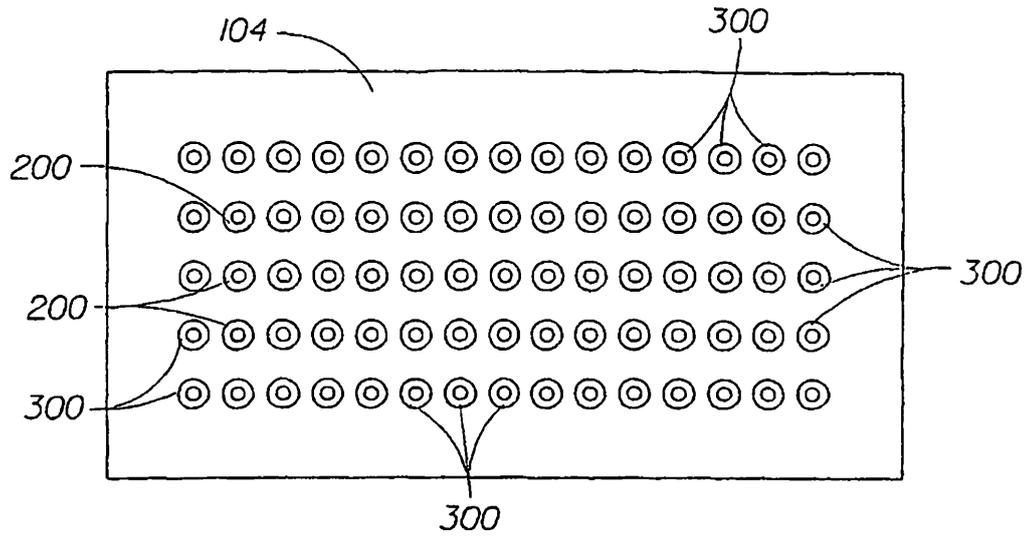


Fig. 5

Fig. 6

