

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 465 497**

51 Int. Cl.:

D21H 11/20 (2006.01)

D06M 13/192 (2006.01)

D21C 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2004 E 04785356 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.03.2014 EP 1668182**

54 Título: **Fibras de celulosa reticuladas y método para su fabricación**

30 Prioridad:

02.10.2003 US 677811

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

05.06.2014

73 Titular/es:

**RAYONIER TRS HOLDINGS INC. (100.0%)
1301 Riverplace Boulevard
Jacksonville, FL 32207 , US**

72 Inventor/es:

**SEARS, KARL, D.;
COOPER, W., JASON y
MURGUIA, TINA, R.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 465 497 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

Fibras de celulosa reticuladas y método para su fabricación

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a láminas de pulpa de celulosa reticuladas con unas propiedades de capacidad de absorción y resiliencia en mojado excelentes. Más en particular, esta invención se refiere a la reticulación de fibras de pulpa celulósicas en forma de lámina, fibras que han sido tratadas con solución cáustica en condiciones de no mercerización. Esta invención también se refiere a un método de fabricación de láminas de pulpa de celulosa reticuladas a partir de fibras que han sido tratadas con solución cáustica en condiciones de no mercerización, láminas que tienen propiedades de comportamiento que son equivalentes o superiores a las de aquellas constituidas de fibras que se han mercerizado y reticulado en forma de lámina o en forma de pelusa o de fibra individualizada.

15 Antecedentes de la invención

Dentro de los mercados del papel especial y de los absorbentes higiénicos existe una necesidad creciente de pulpas asequibles de alta porosidad, gran volumen y alta capacidad de absorción con una resiliencia en mojado superior para soportar la descomposición cuando las fibras están en contacto con fluidos. Las industrias de filtros, toallas, y toallitas requieren en particular un producto en lámina o rollo que tenga una buena porosidad, capacidad de absorción y volumen, que sea capaz de retener esas propiedades incluso cuando se comprime en mojado. Un producto en lámina deseable también debe tener una permeabilidad que permita el paso sin dificultad de gases o líquidos.

Habitualmente, las fibras de celulosa se reticulan de forma individualizada para conferir propiedades ventajosas tales como una mayor capacidad de absorción, volumen y resiliencia a estructuras que contienen las fibras de celulosa reticuladas.

30 I. Agentes de reticulación

Las fibras de celulosa reticuladas y los métodos para su preparación son ampliamente conocidos. Los agentes de reticulación de celulosa habituales incluyen productos de adición de aldehído y de formaldehído a base de urea. Véanse, por ejemplo, las patentes de Estados Unidos nº 3.224.926; 3.241.533; 3.932.209; 4.035.147; y 3.756.913. Debido a que estos agentes de reticulación usados habitualmente, tales como la DMDHEU (dimetiloldihidroxi etilenurea) o la NMA (N-metilol acrilamida), pueden dar lugar a la liberación de formaldehído, su aplicabilidad a productos absorbentes que entran en contacto con la piel humana (por ejemplo, pañales) se ha limitado por razones de seguridad. Además, el formaldehído, que persiste en los productos reticulados de formaldehído, es un peligro conocido para la salud y ha sido clasificado como carcinógeno por la EPA.

Para la reticulación también se han usado ácidos carboxílicos. Por ejemplo, la solicitud de patente europea EP 440.472 desvela la utilización de ácidos carboxílicos, tales como ácido cítrico, como agentes de reticulación de fibras de pulpa de madera. Para la reticulación de fibras de pulpa de celulosa, en los documentos EP 427.317 y las patentes de Estados Unidos nº 5.183.707 y 5.190.563 se describen otros ácidos carboxílicos, es decir, ácidos policarboxílicos C₂-C₉, en particular ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico (BCTA) o un ácido 1,2,3-propano tricarboxílico, preferentemente ácido cítrico. La patente de Estados Unidos nº 5.225.047 describe la aplicación de un agente de desunión y un agente de reticulación de ácido policarboxílico, en particular BCTA, fibras de celulosa laminadas o en suspensión. A diferencia del ácido cítrico, el ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico se considera demasiado caro para su uso a escala comercial.

La reticulación con ácidos poliacrílicos se desvela en la patente de Estados Unidos nº 5.549.791 y el documento WO 95/34710. En ellos se describe el uso de un copolímero de ácido acrílico y ácido maleico con el predominio de la unidad monomérica del ácido acrílico.

En general, "curación" se refiere a la formación de uniones covalentes (es decir, la formación de reticulación) entre el agente de reticulación y la fibra. La patente de Estados Unidos nº 5.755.828 desvela el uso tanto de un agente de reticulación como de un ácido policarboxílico en condiciones de curación parcial para proporcionar fibras de celulosa reticuladas que tienen grupos ácidos carboxílicos libres colgantes. Los grupos ácidos carboxílicos libres mejoran las propiedades de tracción de las estructuras fibrosas resultantes. Los agentes de reticulación incluyen derivados de urea y anhídrido maleico. Los ácidos policarboxílicos incluyen, por ejemplo, polímeros de ácido acrílico y ácido polimaleico. El agente de reticulación en la patente de Estados Unidos nº 5.755.828 tiene una temperatura de curación de 165 °C aproximadamente. La temperatura de curación debe estar por debajo de la temperatura de curación de los ácidos policarboxílicos de forma que sólo mediante curación parcial se proporcionan grupos ácidos carboxílicos pendientes sin reticular. La pulpa tratada se desfibra y se seca de forma súbita en el momento y la temperatura adecuados para la curación.

La reticulación intrafibrilar y la reticulación interfibrilar tienen aplicaciones diferentes. El documento WO 98/30387

describe la esterificación y reticulación de fibras de algodón celulósicas o de papel con polímeros del ácido maleico para la resistencia a las arrugas y resistencia a la humedad. Estas propiedades se confieren mediante reticulación interfibrilar. La reticulación interfibrilar de fibras de celulosa usando homopolímeros de ácido maleico y terpolímeros de ácido maleico, ácido acrílico y alcohol vinílico ha sido descrita por Y. Xu, y col., en Journal of the Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI JOURNAL 81(11): 159-164 (1998). No obstante, se ha demostrado que el ácido cítrico es poco satisfactorio para la reticulación interfibrilar. El fracaso del ácido cítrico y el éxito del ácido polimaleico en la reticulación interfibrilar muestran que cada clase de ácidos carboxílicos poliméricos es única y que no se puede predecir el potencial de un compuesto o polímero para proporcionar atributos valiosos de utilidad comercial. En la patente de Estados Unidos nº 5.427.587, se usan de forma similar polímeros que contienen ácido maleico para fortalecer sustratos de celulosa. En lugar de reticulación intrafibrilar, este método supone la reticulación interfibrilar de ésteres entre moléculas de celulosa. Aunque se han usado polímeros para fortalecer el material celulósico mediante la reticulación interfibrilar, la reticulación interfibrilar por lo general reduce la capacidad de absorción.

Otro material que actúa como agente de reticulación interfibrilar para aplicaciones de resistencia en mojado, pero que se comporta mal como material para mejorar la capacidad de absorción mediante la reticulación intrafibrilar es un ácido policarboxílico aromático tal como una resina de etilenglicol bis(anhidrotrimetilato) descrita en el documento WO 98/13545.

Un material que se sabe que funciona en ambas aplicaciones (es decir, tanto en la reticulación interfibrilar para mejorar la resistencia en mojado como en la reticulación intrafibrilar para mejorar estructuras absorbentes y de gran volumen) es el ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico. No obstante, como se ha mencionado anteriormente, actualmente es demasiado caro para su uso a nivel comercial.

Otras pulpas usadas para productos absorbentes incluyen productos sometidos a secado súbito tales como aquellos descritos en la patente de Estados Unidos nº 5.695.486. Esta patente desvela una red fibrosa de celulosa y fibras de acetato de celulosa tratadas con un disolvente químico y curadas térmicamente para unir las fibras. La pulpa tratada de esta manera tiene un alto contenido en nudos y carece de la resiliencia a disolventes y de la capacidad absorbente de una pulpa reticulada.

El secado súbito es un secado sin restricciones de las pulpas en una corriente de aire caliente. El secado súbito y otros tratamientos mecánicos asociados al secado súbito pueden dar lugar a la producción de finos. Los finos son fibras acortadas, por ejemplo, inferiores a 0,2 mm, que con frecuencia dan lugar a la formación de polvo cuando se usa el producto reticulado.

II. Procesos en la reticulación de fibras de celulosa

En general hay dos tipos diferentes de procesos involucrados en el tratamiento y la reticulación de pulpas para diversas aplicaciones. En un enfoque, las fibras se reticulan con un agente de reticulación en forma de fibra individualizada o de pelusa para promover la reticulación intrafibrilar. Otro enfoque supone la unión interfibrilar en forma de lámina, panel o tampón.

La patente de Estados Unidos nº 5.998.511 desvela procesos (y productos derivados de los mismos) en los que las fibras se reticulan con ácidos policarboxílicos en forma de fibra individualizada. El material celulósico se desfibrado usando diversos dispositivos de separación de manera que está en forma fibrosa sustancialmente individualizada antes de la reticulación del compuesto químico y las fibras de celulosa mediante enlaces intrafibrilares en lugar de enlaces interfibrilares. El documento US-A-5.562.740 desvela fibras celulósicas que se individualizan mecánicamente, se reticulan con un agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico y a continuación se ponen en contacto con una solución alcalina para reducir el olor asociado al agente de reticulación.

El desfibrado mecánico tiene ciertas ventajas. En aplicaciones de papel especial, los "lazos" son haces duros de fibras que no se separan fácilmente incluso cuando se suspenden en operaciones en mojado. Este proceso, además de promover las fibras individualizadas que minimizan las uniones interfibrilares durante la etapa de curación posterior (que da lugar a "lazos" poco deseables a partir de las pulpas de papel convencional usadas en esta tecnología), también promueve el rizado y la torsión de las fibras que cuando se reticulan las endurece, lo que produce estructuras absorbentes más abiertas que resisten la descomposición en mojado y da lugar a un mejor comportamiento (por ejemplo, en aplicaciones absorbentes y de alta porosidad).

No obstante, incluso cuando se desfibran sustancialmente bien antes de la reticulación, en aplicaciones de papel especial aún se pueden encontrar "lazos" en el producto final después de mezclar con pulpas de papel convencional para añadir porosidad y volumen. Cuando los "lazos" se reticulan de esta forma, no se separarán.

A pesar de las ventajas ofrecidas por el enfoque de reticulación en forma individualizada, muchas aplicaciones para productos (por ejemplo, en particular en aplicaciones de fibras especiales en mojado) requieren que se minimicen tanto como sea posible los "lazos" y "nudos" poco deseables. Los nudos difieren de los "lazos" en que son aglomeraciones fibrosas que por lo general no se separarán en un sistema en seco, pero que en general se

dispersarán en un sistema en mojado. Por tanto, existe la necesidad en la técnica de minimizar adicionalmente los "lazos" y "nudos" poco deseables.

La reticulación interfibrilar en forma de lámina, panel o tampón, por otra parte, también tiene su sitio. Además de su bajo coste de procesamiento, la solicitud de patente PCT WO 98/30387 describe la esterificación y reticulación interfibrilar de pulpa de papel con mezclas de ácido carboxílico para mejorar la resistencia en mojado. La reticulación interfibrilar para conferir resistencia en mojado a pulpas de papel usando ácidos carboxílicos también ha sido descrita por Y. Yu, y col., (Tappi Journal, 81(11), 159 (1998), y en la solicitud de patente PCT WO98/1354 en las que se usan ácidos policarboxílicos aromáticos.

La reticulación interfibrilar en forma de lámina, panel o tampón por lo general produce muy grandes cantidades de "nudos" (y también "lazos" que son una subfracción de los "nudos"). Por tanto, la reticulación de una estructura celulósica en forma de lámina sería la antítesis o lo contrario al resultado deseado, y de hecho cabría esperar que maximizase los posibles "nudos" (y "lazos") que producirían un mal comportamiento en las aplicaciones deseadas.

Por consiguiente, existe la necesidad de un proceso de reticulación económico que produzca fibras reticuladas en forma de lámina que ofrezcan una resiliencia en mojado superior y menos "nudos" (y "lazos") que el proceso actual de reticulación individualizado. La presente invención busca cumplir estas necesidades y proporciona ventajas relacionadas adicionales.

III. Tratamiento con solución cáustica

La patente de Estados Unidos nº 3.932.209 describe el uso de un proceso de extracción cáustico "en frío" para retirar hemicelulosas de las fibras de celulosa. Las hemicelulosas se describen como un grupo de sustancias amorfas gomosas intermedias en la composición entre celulosa y los azúcares. Se encuentran sobre las paredes de las fibras de celulosa e incluyen xilano, manano, glucomanano, arabano, galactano, arabinogalactano, ácidos urónicos, gomas vegetales, y polímeros relacionados que contienen residuos de L-ramnosa. Durante la reticulación de las láminas de fibra de celulosa, las hemicelulosas contribuyen a una cantidad significativa poco deseable de reticulación interfibrilar y de formación de nudos. Como tal, la patente de Estados Unidos nº 3.932.209 enseña que son inaceptables paneles de pulpa que contienen más del 7 % de contenido de hemicelulosa puesto que dará lugar a la formación de pulpa reticulada con un contenido de nudos poco deseable superior al 15 %.

En la patente de Estados Unidos nº 6.620.293 se descubrió que se podían formar láminas de fibra de celulosa reticuladas mercerizadas de forma rentable con bajos niveles de nudos y lazos y propiedades de capacidad de absorción y resiliencia en mojado comparables a fibras reticuladas en forma individualizada o de pelusa. Las fibras de celulosa se mercerizaron antes de aplicar un agente de reticulación. Por "mercerizadas" se quiere decir que las fibras de celulosa, ya sea en forma de lámina o en forma individual, se trataron con una solución cáustica (por ejemplo, con hidróxido sódico) en condiciones de mercerización. Es muy conocido en la técnica que las condiciones de mercerización requieren el tratamiento de las fibras de celulosa a baja temperatura (es decir, 15-35 °C) y altas concentraciones de solución cáustica (es decir, una concentración de hidróxido sódico del 10 % o superior).

El tratamiento de la pulpa de celulosa en condiciones de mercerización (es decir, baja temperatura, alta concentración cáustica) y a continuación la reticulación de las fibras de celulosa en forma de lámina adolece de una desventaja de costes asociada a los gastos de la mercerización. Como tal, existe la necesidad de un método incluso más barato para la fabricación de láminas de pulpa de celulosa reticuladas que sean equivalentes o superiores a aquellas conocidas actualmente en la técnica.

Sumario de la invención

En un aspecto, la presente invención proporciona un método de preparación de fibras celulósicas reticuladas en forma de lámina, el método que comprende la aplicación de un agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico a una lámina de fibras celulósicas, dichas fibras que han sido tratadas con solución cáustica en condiciones de no mercerización; y la curación del agente de reticulación sobre dicha lámina de fibras celulósicas para formar reticulaciones intrafibrilares.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un método de preparación de una lámina de fibras celulósicas reticuladas que tienen propiedades superiores de capacidad de absorción, el método que comprende la formación de una lámina de fibras celulósicas en mojado, dichas fibras que han sido tratadas con una solución cáustica en condiciones de no mercerización; la aplicación de un agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico a dicha lámina de fibras celulósicas para formar una lámina impregnada con el agente de reticulación; y la curación del agente de reticulación sobre dicha lámina impregnada de fibras celulósicas para formar reticulaciones intrafibrilares.

Otro aspecto de la presente invención proporciona una composición que comprende una lámina de fibras celulósicas en mojado, dichas fibras celulósicas que han sido tratadas con una solución cáustica en condiciones de no mercerización que tienen una reticulación intrafibrilar sustancial formadas por la aplicación de un agente de reticulación de ácido policarboxílico polimérico. En una realización, el agente de reticulación de ácido carboxílico

polimérico es un polímero de ácido maleico.

En otro aspecto adicional, la presente invención proporciona estructuras absorbentes que contienen las fibras reticuladas de ácido carboxílico laminadas de esta invención, y construcciones absorbentes que incorporan dichas estructuras.

De forma ventajosa, la invención proporciona económicamente fibras reticuladas que tienen unas buenas características de volumen, una buena porosidad y absorción, bajo contenido de nudos (y lazos), y bajo contenido de finos. Otras realizaciones llevadas a cabo se exponen en las reivindicaciones y en la siguiente descripción.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método de formación de fibras de celulosa reticuladas químicamente en forma de lámina con agentes de reticulación de ácido carboxílico. Preferentemente, las fibras de pulpa de celulosa han sido tratadas con una solución cáustica en condiciones de no mercerización y contienen más del 8 % de contenido de hemicelulosa.

A. Tratamiento con una solución cáustica

Las fibras de pulpa de celulosa se pueden obtener usando cualquier método convencional a partir de una fuente de pulpa de madera blanda con materiales de partida tales como diversos pinos (pino del sur, pino blanco, pino del caribe), cicutá occidental, diferentes abetos, (por ejemplo, abeto de Sitka), abeto de Douglas o sus mezclas y/o a partir de una fuente de pulpa de madera dura con materiales de partida tales como goma, arce, roble, eucalipto, álamo, haya, álamo o álamo temblón o sus mezclas. Preferentemente, las fibras de celulosa no se han sometido a ningún refinado mecánico.

En la realización preferida, las fibras de pulpa de celulosa se han pretratado usando cualquier método convencional para retirar al menos una parte de las hemicelulosas presentes antes de su reticulación en forma de lámina. El pretratamiento se puede producir en cualquier momento antes de la etapa de reticulación. Preferentemente, las hemicelulosas se extraen mediante el tratamiento de las fibras de pulpa de celulosa en una solución cáustica (es decir, extracción cáustica) en condiciones de no mercerización. Las condiciones de no mercerización incluyen el tratamiento con una menor concentración de solución cáustica (es decir, una concentración de hidróxido sódico inferior al 10 %) y/o temperaturas superiores (es decir, superior a 35 °C) que los parámetros de mercerización conocidos. Por ejemplo, los tratamientos de las fibras de pulpa de celulosa se pueden llevar a cabo con una concentración cáustica inferior al 10 % (es decir, una concentración de solución cáustica igual o inferior al 4 %, 5 %, 6 %, 7 %, 8 %, o 9 %). De manera alternativa, las fibras de pulpa de celulosa se pueden tratar a temperaturas que superan los 35 °C (por ejemplo, igual o superior a 40 °C, 45 °C, 50 °C, 55 °C, 60 °C, 65 °C, etc.).

Al usar una menor concentración de soluciones cáusticas para pretratar la pulpa de fibras de celulosa, la presente invención tiene unos costes inferiores a los de otros métodos conocidos. Al mismo tiempo, el tratamiento con una menor concentración de solución cáustica producirá pulpa de fibra de celulosa no mercerizada que tiene un mayor contenido de hemicelulosa del que previamente se ha comprobado que es el aceptable para láminas formadas de estructuras absorbentes reticuladas (es decir, superior al contenido máximo del 7 % de hemicelulosa desvelado en la patente de Estados Unidos nº 3.932.209). No obstante, como se describe en el presente documento, los inventores han descubierto de forma inesperada, contrario a las enseñanzas de la técnica, que aún se pueden formar láminas de pulpa de celulosa reticulada con bajos niveles de nudos y lazos y unas propiedades de capacidad de absorción y resiliencia en mojado excelentes a partir de pulpa de fibra de celulosa no mercerizada con un contenido de hemicelulosa muy superior al del umbral aceptado previamente en la técnica mediante el uso de la presente invención. Por ejemplo, se pueden formar láminas de fibras celulósicas reticuladas de la presente invención a partir de pulpa de celulosa que tiene un contenido de hemicelulosa superior al 7 % u 8 % o un contenido de hemicelulosa superior al 10 % (por ejemplo, igual o superior al 11 %, 12 %, 13 %, 14 %, 15 %, etc.). Preferentemente, el contenido de hemicelulosa de la pulpa de fibra de celulosa está entre el 8-15 %.

La pulpa de fibra de celulosa no mercerizada a continuación se conforma en una lámina, tampón o panel usando cualquier método conocido, tal como deposición al aire o deposición en mojado de forma convencional, para la reticulación.

B. Agentes de reticulación

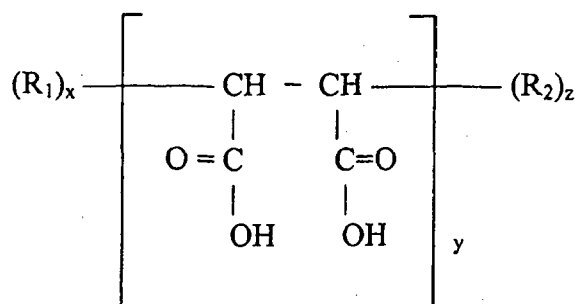
Los agentes de reticulación adecuados para su uso en la invención incluyen homopolímeros, copolímeros y terpolímeros, solos o en combinación, preparados con anhídrido maleico como monómero predominante. Los pesos moleculares pueden oscilar entre 400 aproximadamente y 100.000 aproximadamente, preferentemente entre 400 aproximadamente y 4000 aproximadamente. Los ácidos polimaleicos homopoliméricos contienen la unidad química de repetición ácido maleico $-\text{[CH}(\text{COOH})\text{-CH}(\text{COOH})\text{]}_n-$, en la que n es 4 o superior, preferentemente de 4 aproximadamente a 40 aproximadamente. Además del anhídrido maleico también se puede usar ácido maleico o ácido fumárico.

Como se usa en el presente documento, el término "ácido carboxílico polimérico" se refiere a un polímero que tiene múltiples grupos ácidos carboxílicos disponibles para formar enlaces éster con celulosa (es decir, reticulaciones). En general, los agentes de reticulación de ácido carboxílico polimérico útiles en la presente invención se forman a partir de monómeros y/o comonómeros que incluyen grupos ácido carboxílico o grupos funcionales que se pueden convertir en grupos ácido carboxílico. Los agentes de reticulación adecuados útiles en la formación de fibras reticuladas de la presente invención incluyen polímeros de ácido poliacrílico, polímeros de ácido polimaleico, copolímeros de ácido acrílico, copolímeros de ácido maleico, y sus mezclas. Otros ácidos carboxílicos poliméricos adecuados incluyen ácido cítrico y ácidos policarboxílicos disponibles en el mercado tales como los ácidos poliaspártico, poliglutámico, poli(3-hidroxi)butírico y ácidos politaconicos. Como se usa en el presente documento, el término "polímero de ácido poliacrílico" se refiere a ácido acrílico polimerizado (es decir, ácido poliacrílico); "copolímero de ácido acrílico" se refiere a un polímero formado a partir de ácido acrílico y un comonómero adecuado, copolímeros de ácido acrílico y fosfinatos, fosfonatos monoalquil sustituidos de bajo peso molecular, y sus mezclas; el término "polímero de ácido polimaleico" se refiere a ácido maleico polimerizado (es decir, ácido polimaleico) o anhídrido maleico; y "copolímero de ácido maleico" se refiere a un polímero formado a partir de ácido maleico (o anhídrido maleico) y un monómero adecuado, copolímeros de ácido maleico y fosfinatos, fosfonatos monoalquil sustituidos de bajo peso molecular, y sus mezclas.

Polímeros de ácido poliacrílico incluyen polímeros formados mediante la polimerización de ácido acrílico, ésteres de ácido acrílico, y sus mezclas. Polímeros de ácido polimaleico incluyen polímeros formados mediante la polimerización de ácido maleico, ésteres de ácido maleico, anhídrido maleico, y sus mezclas. Polímeros de los ácidos poliacrílico y polimaleico representativos están disponibles en el mercado en Vinings Industries (Atlanta, GA) y BioLab Inc. (Decatur, GA).

Agentes de reticulación aceptables de la invención son polímeros de adición preparados a partir de al menos uno de los ácidos maleico y fumárico, o de sus anhídridos, solos o en combinación con uno o más monómeros diferentes copolimerizados con ellos, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido aconítico (y sus ésteres), acrilonitrilo, acrilamida, vinilacetato, estireno, α -metilestireno, metil vinil cetona, alcohol vinílico, acroleína, etileno y propileno. Polímeros de ácido polimaleico ("polímeros de PMA") útiles en la presente invención y sus métodos de fabricación se describen, por ejemplo, en las patentes de Estados Unidos n° 3.810.834, 4.126.549, 5.427.587 y el documento WO 98/30387. En una realización preferida, el polímero de PMA es el producto de hidrólisis de un homopolímero de anhídrido maleico. En otras realizaciones de la invención, el polímero de PMA es un producto de hidrólisis derivado de un copolímero de anhídrido maleico y uno de los monómeros listados anteriormente. Otro polímero de PMA preferido es un terpolímero de anhídrido maleico y otros dos monómeros listados anteriormente. El anhídrido maleico es el monómero predominante usado en la preparación de los polímeros preferidos. La relación molar de anhídrido maleico a los otros monómeros por lo general está en el intervalo de 2,5:1 a 9:1 aproximadamente.

Preferentemente, los polímeros de ácido polimaleico tienen la fórmula:



en la que R_1 , y R_2 son independientemente H, alquilo C_1 - C_5 , sustituido o no sustituido, o arilo, y x y z son números racionales positivos o 0, y es un número racional positivo y $x + y + z = 1$; y por lo general es superior a 0,5, es decir, superior al 50 % del polímero. En muchos casos, se desea que y sea inferior a 0,9 es decir, el 90 % del polímero. Un intervalo adecuado de y es, por tanto, de 0,5 aproximadamente a 0,9 aproximadamente. Alquilo, como se usa en el presente documento, se refiere a alquilos saturados, insaturados, ramificados o no ramificados. Los sustituyentes sobre el alquilo o en otra parte del polímero incluyen, pero no están limitados a sustituyentes carboxilo, hidroxilo, alcoxi, amino y alquiltiol. Los polímeros de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento WO 98/30387.

Los polímeros de ácido polimaleico adecuados para su uso en la presente invención tienen pesos moleculares medios en número de al menos 400, y preferentemente de 400 aproximadamente a 100.000 aproximadamente. En esta invención son más preferidos polímeros que tienen un peso molecular medio entre 400 aproximadamente y 4000 aproximadamente, y lo más preferido con un peso molecular medio entre 600 aproximadamente y 1400 aproximadamente. Esto contrasta con el intervalo preferido de 40.000-1.000.000 para la reticulación interfibrilar de compuestos celulósicos de tipo papel para incrementar la resistencia en mojado (véase, por ejemplo, el documento

WO 98/30387 de C. Yang, p. 7; y C. Yang, TAPPI JOURNAL).

Ejemplos no limitantes de polímeros adecuados para su uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, un homopolímero de cadena lineal del ácido maleico, con al menos 4 unidades de repetición y un peso molecular, por ejemplo, de al menos 400; un terpolímero con predominio de ácido maleico, con un peso molecular de al menos 400.

En una realización, la presente invención proporciona fibras de celulosa que están reticuladas en forma de lámina con una mezcla de agentes de reticulación que incluyen los ácidos polimaleico o poliacrílico descritos en el presente documento, y un segundo agente de reticulación. Los segundos agentes de reticulación preferidos incluyen ácidos policarboxílicos, tales como ácido cítrico, ácido tartárico, ácido maleico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido citracónico, ácido maleico (y anhídrido maleico), ácido itacónico, y ácido tartrato monosuccínico. En realizaciones más preferidas, el segundo agente de reticulación es ácido cítrico o ácido maleico (o anhídrido maleico). Otros segundos agentes de reticulación preferidos incluyen glioxal y ácido glioxílico.

Para tratar el material celulósico se usa una solución de los polímeros. La solución es preferentemente acuosa. La solución incluye ácidos carboxílicos en una cantidad entre el 2 % en peso aproximadamente y el 10 % en peso aproximadamente, preferentemente entre el 3,0 % en peso aproximadamente y el 6,0 % en peso aproximadamente. La solución tiene un pH preferentemente entre 1,5 aproximadamente y 5,5 aproximadamente, más preferentemente entre 2,5 aproximadamente y 3,5 aproximadamente.

Las fibras, por ejemplo en forma laminada o enrollada, preferentemente formadas por deposición en mojado de manera convencional, se tratan con una solución de agente de reticulación, por ejemplo, mediante pulverización, inmersión, impregnación u otro método de aplicación convencional de forma que las fibras estén sustancial y uniformemente saturadas.

Antes de la curación se aplica un catalizador de reticulación, preferentemente junto con los ácidos carboxílicos. Los catalizadores adecuados para la reticulación incluyen sales de metales alcalinos de ácidos que contienen fósforo tales como hipofosfitos de metales alcalinos, fosfitos de metales alcalinos, polifosfonatos de metales alcalinos, fosfatos de metales alcalinos, y sulfonatos de metales alcalinos. Un catalizador particularmente preferido es el hipofosfito sódico. Una relación adecuada de catalizador a ácidos carboxílicos es de, por ejemplo, 1:2 a 1:10, preferentemente de 1:4 a 1:8.

También está previsto que las condiciones del proceso reduzcan la formación de finos en el producto final. En una realización, una lámina de pulpa de madera en forma de rollo continuo se transporta a través de una zona de tratamiento en la que se aplica el agente de reticulación sobre una o ambas superficies mediante medios convencionales tales como pulverización, laminado, inmersión u otro tipo de impregnación. La pulpa húmeda tratada a continuación se seca. A continuación se cura para realizar la reticulación en condiciones térmicas adecuadas, por ejemplo, por calentamiento a temperaturas elevadas durante un tiempo suficiente para la curación, por ejemplo, entre 175 °C aproximadamente y 200 °C aproximadamente, preferentemente a 185 °C aproximadamente durante un período de tiempo de 5 minutos aproximadamente a 30 minutos aproximadamente, preferentemente de 10 minutos aproximadamente a 20 minutos aproximadamente, lo más preferentemente durante 15 minutos aproximadamente. La curación se puede conseguir usando un horno de tiro forzado.

El secado y curación se pueden llevar a cabo, por ejemplo, en corrientes de gases calientes tales como aire, gases inertes, argón, nitrógeno, etc. El aire es el más usado habitualmente.

Las fibras reticuladas de la presente invención se pueden caracterizar por tener una capacidad de absorción en carga (CAC) superior a 8,0 g/g aproximadamente, preferentemente superior a 8,5 g/g aproximadamente o más preferentemente superior a 9,0 g/g aproximadamente. La CAC mide la capacidad del ácido para absorber el fluido frente a una fuerza de restricción o de confinamiento durante un período de tiempo. Además, la capacidad adsorbente (CAP) de estas fibras puede ser superior a 9,0 g/g, preferentemente superior a 10,0 g/g aproximadamente o más preferentemente superior a 11,0 g/g aproximadamente. La CAP mide la capacidad del ácido para retener el fluido con muy poca o ninguna presión de restricción. De forma alternativa, las fibras de la presente invención se pueden caracterizar por tener una capacidad de retención centrífuga (CRC) inferior a 0,6 g/g aproximadamente, preferentemente inferior a 0,58 g/g aproximadamente, o más preferentemente inferior a 0,55 g/g aproximadamente. La metodología usada para medir estas propiedades se resume en los Ejemplos a continuación.

C. Usos y aplicaciones

El material fibroso de reticulación resultante preparado de acuerdo con la invención se puede usar, por ejemplo, como material de volumen, en aplicaciones de fibra especial de gran volumen que requieren una buena capacidad de absorción y porosidad. Las fibras reticuladas se pueden usar, por ejemplo, en aplicaciones absorbentes de pelusa no entretrejidas. Las fibras se pueden usar independientemente, o se pueden incorporar preferentemente a otros materiales celulósicos para formar mezclas usando técnicas convencionales. En general se usan técnicas de deposición al aire para formar productos absorbentes. En un proceso de deposición al aire, las fibras, solas o combinadas en mezclas con otras fibras, se someten a soplado sobre un tamiz de formación. También se pueden

5 usar procesos de deposición en mojado, combinando las fibras reticuladas de la invención con otras fibras
 10 celulósicas para formar láminas o redes de mezclas. Se pueden preparar diversos productos finales incluyendo
 15 capas de adquisición o núcleos absorbentes para pañales, productos de higiene femenina, y otros productos
 20 absorbentes tales como tampones de embalaje de carne o vendajes; también filtros, por ejemplo, filtros de
 25 deposición al aire que contienen el 100 % de la composición de fibra reticulada de la invención. También se pueden
 30 fabricar toallas y toallitas con las fibras de la invención o sus mezclas. Las mezclas pueden contener una pequeña
 35 cantidad de composición de fibra reticulada de la invención, por ejemplo, del 5 % aproximadamente al 40 % en peso
 40 aproximadamente de la composición reticulada de la invención, o menos del 20 % en peso, preferentemente del 5 %
 45 aproximadamente al 10 % en peso aproximadamente de la composición reticulada de la invención, mezclada con
 50 una cantidad importante, por ejemplo, del 95 % en peso aproximadamente al 60 % en peso aproximadamente, de
 55 material de pulpa de madera no reticulado u otras fibras celulósicas, tales como pulpas de papel de calidad
 60 convencional.

15 Como se ha indicado anteriormente, cabría esperar que debido al mayor contenido de hemicelulosa, la reticulación
 20 de una estructura celulósica en forma de lámina que comprende fibras que han sido tratadas en condiciones de no
 25 mercerización incrementase la reticulación interfibrilar, dando lugar a "lazos" y "nudos" que producen un mal
 30 rendimiento en la aplicación deseada. Así, fue una sorpresa comprobar que la reticulación de fibras de pulpa
 35 celulósicas tratadas con solución cáustica en condiciones de no mercerización en forma de láminas de acuerdo con
 40 la presente invención produjeran un contenido de "nudos" (los "lazos" son un subcomponente del contenido total de
 45 "nudos") comparable a las fibras de pulpa celulósicas reticuladas en forma de fibra individualizada tales como el
 50 producto de pulpa reticulado comercial de Weyerhaeuser Company con frecuencia denominado HBA (por "high-bulk
 55 additive" –"aditivo de gran volumen"–) y una pulpa reticulada utilizada en productos absorbentes por Proctor &
 60 Gamble ("P&G"), ambos que son productos reticulados en forma de fibras "individualizadas" usando pulpas de
 65 pelusa convencionales para minimizar la reticulación interfibrilar.

En ensayos de capacidad de absorción, que determinan si las fibras son adecuadas para ciertas aplicaciones tales
 como la capa de adquisición (CA) de pañales en la que el comportamiento de capacidad de absorción es importante,
 se observó que las fibras de pulpa celulósicas reticuladas que han sido tratadas con solución cáustica en
 condiciones de no mercerización de acuerdo con la presente invención producían resultados de comportamiento
 absorbente comparables a fibras de pulpa celulósicas mercerizadas reticuladas. Además se observó que el
 comportamiento de capacidad de absorción de los productos de fibras de pulpa celulósicas preparadas de acuerdo
 con la presente invención era comparable o superior al de los productos de pulpa comerciales HBA de
 Weyerhaeuser y de P&G que estaban reticulados en forma de fibras individualizadas.

Así, otro beneficio muy importante de la presente invención es que los productos de pulpa celulósica reticulados
 preparados de acuerdo con la invención disfrutaban de las mismas o mejores características de comportamiento que
 las fibras de celulosa reticuladas individualizadas, pero eluden los problemas de manipulación y procesamiento
 asociados a las fibras reticuladas individualizadas pulverulentas.

La invención se ilustrará, pero no está limitada, por los siguientes ejemplos:

Ejemplos

Los términos usados en los ejemplos se definen a continuación:

45 Rayfloc®-J-LD (baja densidad) es una pulpa de estraza de pino del sur sin tratar comercializada por Rayonier
 Performance Fibers Division (Jesup, GA y Fernandina Beach, FL) para su uso en productos que requieren una
 buena capacidad de absorción, tales como núcleos absorbentes en pañales.

50 Belclene® DP-80 (BioLab Industrial Water Additives Division, Decatur, GA) es una mezcla de terpolímero de ácido
 maleico con predominio de la unidad monomérica de ácido maleico (peso molecular de 1000 aproximadamente) y
 ácido cítrico.

Ejemplo 1

55 Pulpa de pelusa de estraza de calidad convencional (es decir, Rayfloc-J) se trató con una fase de extracción
 cáustica a 25 °C usando el 16 %, el 10 % y el 7 % de hidróxido sódico, respectivamente, incorporado a su secuencia
 de blanqueamiento normal (técnicas convencionales muy conocidas por los expertos en la materia). A continuación
 60 estas pulpas se depositaron en mojado y se conformaron en láminas de pulpa con densidades de 0,44-0,46 g/cm³
 usando métodos de producción de laminación convencionales conocidos.

Las láminas de pulpa se reticularon con un agente de reticulación (es decir, 4,8-4,9 % de Belclene® DP-80) de la
 forma siguiente. Láminas de pulpa seca, fabricadas como se ha descrito anteriormente, se sumergieron en
 65 soluciones de DP-80 a un pH de 3,0 (soluciones que contenían 1:6 partes en peso de catalizador hipofosfito sódico
 monohidratado a sólidos de DP-80). A continuación las láminas se transfirieron y se comprimieron mecánicamente
 hasta consistencias que oscilan entre el 46-47 % antes de pesar. A partir de la cantidad de solución restante con la

lámina de pulpa, se puede calcular la cantidad de compuesto químico DP-80 en la pulpa secada al horno ("s.h."). A continuación las láminas se transfirieron a una secadora de túnel para secar al aire durante toda la noche a 50 °C aproximadamente y una humedad relativa del 17 %. Las láminas de pulpas secadas al aire individuales a continuación se pusieron en un horno de tiro forzado a 188 °C aproximadamente durante 15 minutos para su curación (es decir, reticulación) con DP-80. Las muestras preparadas con las pulpas extraídas con solución cáustica al 16 %, 10 % y 7 % se denominan de aquí en lo sucesivo R-16, R-10 y R-7, respectivamente.

A. Ensayo de capacidad de absorción

Usando el método de ensayo de capacidad de absorción descrito en el párrafo siguiente, se determinaron los valores de la capacidad de absorción en carga (CAC), la capacidad absorbente (CAP), y la capacidad de retención centrífuga (CRC) sobre los productos de fibra reticulados de la presente invención (fabricados a partir de fibras de pulpa R-7), y se compararon con otros productos de fibra reticulados (fabricados a partir de fibras de pulpa R-10 y R-16), incluyendo dos productos comerciales reticulados: la fibra "stiffened twisted curly" (STC) –"endurecida rizada y retorcida"– de P&G usada como capa de adquisición (CA) en Pampers®; y la fibra HBA de Weyerhaeuser (aditivo de gran volumen) –estos dos productos comerciales son fibras reticuladas en forma de fibras individualizadas. Este método de ensayo predice el comportamiento en aplicaciones de CA, con el valor de CRC que es el más importante puesto que es una medida de la capacidad de la fibra para resistir la descomposición en mojado en carga (es decir, la resiliencia en mojado).

El ensayo de capacidad de absorción se llevó a cabo en un cilindro de plástico con un diámetro interno de una pulgada que tiene un tamiz metálico de calibre 100 que se adhiere a la "celda" inferior del cilindro, que contiene un disco separador de plástico que tiene un diámetro de 0,995 pulgadas y un peso de 4,4 g aproximadamente. En este ensayo, el peso de la celda que contiene el disco separador se determinó con una precisión de 0,0001 g, y a continuación el separador se extrajo del cilindro y se depositaron al aire en el cilindro 0,35 g aproximadamente de fibras reticuladas que tienen un contenido de humedad dentro del intervalo del 4 % aproximadamente al 8 % en peso aproximadamente. A continuación se volvió a insertar el disco separador en el cilindro sobre la fibra, y el grupo del cilindro se pesó con una precisión de 0,0001 g. A continuación la fibra en la celda se comprimió con una carga de 4 psi durante 60 segundos; a continuación se retiró la carga y el tampón de fibras se dejó equilibrar durante 60 segundos. Se midió el espesor del tampón, y el resultado se usó para calcular el volumen en seco de la fibra reticulada.

A continuación se aplicó una carga de 0,3 psi al tampón de fibras colocando un peso de 100 g en la parte superior del disco separador, y el tampón se dejó equilibrar durante 60 segundos, tras los cuales se midió el espesor del tampón. La celda y su contenido se suspendieron en una placa Petri que contiene una cantidad suficiente de solución salina (0,9 % en peso de solución salina) hasta tocar la parte inferior de la celda. La celda se dejó en reposo en la placa Petri durante 10 minutos, y a continuación se extrajo y se suspendió en otra placa Petri vacía y se dejó gotear durante 30 segundos. Se midió el espesor del tampón mientras aún estaba en carga. A continuación se retiró el peso de 100 g y se determinó el peso de la celda y su contenido. A continuación se determinó el peso de la solución salina absorbida por gramo de fibra y se expresa como capacidad de absorción en carga (g/g).

La capacidad absorbente de la fibra reticulada se determinó de la misma forma que en el ensayo usado para determinar la capacidad de absorción en carga anterior, excepto que este experimento se llevó a cabo con una carga de 0,01 psi. Los resultados se usan para determinar el peso de la solución salina absorbida por gramo de fibra, y se expresan como capacidad absorbente (g/g).

A continuación la celda procedente del experimento de la capacidad absorbente se centrifugó durante 3 minutos a 1400 rpm (Centrifuge Model HN, International Equipment Co., Needham Heights, MA, Estados Unidos), y se pesó. Los resultados obtenidos se usaron para calcular el peso de solución salina retenida por gramo de fibra, y se expresan como capacidad de retención centrífuga (g/g).

Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1

Resultados del ensayo de capacidad de absorción para pulpas reticuladas de Rayfloc DP-80 extraídas con el 7 %, 10 % y 16 % de NaOH (designadas como R-7, R-10 y R-16 a continuación)			
Muestra	CAC (0,3 psi), g/g	CAP, g/g	CRC, g/g
R-16 Reticulada	10,2	12,3	0,46
R-10 Reticulada	10,4	11,7	0,47
R-7 Reticulada	9,5	11,9	0,51
STC de P&G	10,8	12,4	0,58
HBA de Weyerhaeuser	10,9	13,2	0,62

Como se muestra en la Tabla 1, las fibras reticuladas preparadas de acuerdo con la presente invención (R-7) se

comparan favorablemente con otras fibras de pulpa reticuladas conocidas. Por ejemplo, incluso a pesar de que el valor de CRC para las fibras R-7 reticuladas no mercerizadas de la presente invención era ligeramente superior a los valores de CRC de sus homólogos reticulados de las pulpas R-10 y R-16 más purificadas y mercerizadas, también estaba muy por debajo del valor de CRC para los productos de fibra STC de P&G y HBA de Weyerhaeuser, lo que confirma la idoneidad de los productos de lámina reticulados derivados de las fibras R-7 para aplicaciones de CA.

B. Contenido de hemicelulosa

Los contenidos de alfa (α)-celulosa y hemicelulosa para las fibras R-7, R-10 y R-16 se midieron y los resultados se presentan en la Tabla 2. Específicamente, se llevó a cabo el análisis para los dos azúcares de hemicelulosa, xilosa y manosa. Hay tres etapas principales en el análisis de los azúcares de la madera: hidrólisis, separación y detección. En el método empleado, los carbohidratos de hemicelulosa presentes en la pulpa se hidrolizan a sus respectivos monómeros de azúcar en dos fases antes del análisis cromatográfico usando una cromatografía de intercambio aniónico de pH alto con detección amperométrica en pulsos (HPAEC/PAD), que es un método usado habitualmente para el análisis de azúcares [por ejemplo, R. D. Rocklin y C.A. Pohl "Determination of Carbohydrates by Anion Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection." J. Liquid Chromatography, 6(9), pp. 1577-1590 (1983); J. J. Worrall y K. M. Anderson. "Sample Preparation for Analysis of Wood Sugars by Anion Chromatography." J. Wood Chem. and Tech., 13(3), pp. 429-437 (1993).] Una descripción detallada de este método de HPAEC/PAD particular usando un eluyente de lavado de acetato sódico/hidróxido sódico ($\text{NaCO}_2\text{CH}_3/\text{NaOH}$) se encuentra en M. W. Davis. "A Rapid Modified Method for Compositional Carbohydrate Analysis of Lignocellulosics by High pH Anion-Exchange Chromatography with Pulsed Amperometric Detection (HPAEC/PAD)." J. Wood Chem. and Tech., 18(2), pp. 235-252 (1998).

Durante la preparación de la muestra, las muestras se sometieron a dos fases de hidrólisis. Las muestras de pulpa ($0,355 \pm 0,005$ g) se trataron en primer lugar con el 72 % en peso/peso de ácido sulfúrico (3,0 ml) durante 60 minutos a $30,0$ °C. Para minimizar la reversión de los monómeros a oligómeros, después de una hora la muestra en el 72 % de ácido sulfúrico se diluyó con 84 ml de agua desionizada ($\geq 18,0$ M Ω) y la muestra diluida se calentó durante 20 minutos a 120 °C (15 psi) en un autoclave. Después de enfriar, las muestras se filtraron con filtros de cromatografía iónica de $0,45$ μm y se diluyeron adicionalmente para el análisis cromatográfico.

Los análisis cromatográficos por HPAEC/PAD se llevaron a cabo usando un sistema de cromatografía iónica Dionex DX 500 con una columna analítica CarboPac PA 1 (Dionex), una bomba de gradiente GP40 para la separación del eluyente (agua) y del eluyente de lavado de la columna (NaCO_2CH_3 170 mM en NaOH 200 mM), un controlador neumático PC10 para la fase móvil después de la columna (NaOH 300 mM), y un detector electroquímico Dionex ED40.

Los resultados se presentan en la Tabla 2

Tabla 2

Muestra	α -celulosa, % ^a	Xilosa, %	Manosa, %	Azúcares totales de hemicelulosa, % ^b
R-16	97,0	2,8	4,8	7,6
R-10	97,0	2,0	5,7	7,7
R-7	94,0	3,1	8,0	11,1

^a El contenido de α -celulosa es un valor intermedio basado en la insolubilidad, expresado como "R" en NaOH al 10 y 18 % [es decir, α -celulosa = $\frac{1}{2}$ (R10 + R18)]. Ver Rydholm, S.A., "Pulping Processes," pp. 91, 1117, Interscience Publishers, Nueva York (1965).
^b Xilosa + manosa.

Como se muestra en la Tabla 2, las fibras celulósicas de la presente invención (es decir, R-7) tienen un contenido de hemicelulosa muy superior debido al uso de una solución cáustica de menor concentración. Al mismo tiempo, este resultado, visto junto con la Tabla 1 confirma, a diferencia de las enseñanzas de la técnica anterior, que la presente invención producirá fibras reticuladas viables que tienen unos valores de CAC, CAP, y CRC aceptables aunque tengan un contenido de hemicelulosa superior que el umbral aceptado en la técnica anterior (es decir, superior al 7 %).

C. Contenido de nudos

Para confirmar adicionalmente la viabilidad de las fibras reticuladas de la presente invención, el contenido de nudos del producto R-7 se midió y se comparó con productos comerciales existentes usando la Clasificación de fibras de Johnson. Específicamente, una muestra en forma de pelusa se dispersó de forma continua en una corriente de aire. Durante la dispersión, las fibras sueltas se pasaron a través de un tamiz de calibre 14 (1,18 mm) y a continuación a través de un tamiz de calibre 42 (0,2 mm). Los haces de pulpa (nudos) que quedaron en la cámara de dispersión y los que quedaron atrapados en el tamiz de calibre 42 se retiraron y se pesaron. Aquellos se denominan "nudos" y estos últimos se denominan "aceptados". El peso combinado de estos dos se resta del peso original para determinar el peso de fibras que atravesaron el tamiz de 0,2 mm. Estas fibras se denominan "finos".

Los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3

Muestra	% Nudos	% Aceptados	% Finos
R-7 Reticulada	10,0	84,0	6,0
STC de P&G	13,8	80,3	5,9
Weyerhaeuser HBA	11,9	82,1	6,0

5 Los datos expuestos en la Tabla 3 confirman que incluso a pesar de que las fibras reticuladas de la presente invención contenían un mayor contenido de hemicelulosa que el límite superior aceptado en la técnica, el producto de lámina R-7 reticulado DP-80 sin embargo contenía "nudos" muy por debajo del umbral límite establecido del 15 %.

10 Este resultado además confirma que la química de reticulación empleada en la presente invención sorprendentemente permite el uso de láminas o paneles de pulpa que contienen alta concentración de hemicelulosa como materia prima para la reticulación.

15 Además, la Tabla 3 también confirma que el producto reticulado DP-80 obtenido a partir de fibras R-7 contenía menos "nudos" que cualquiera de los productos comerciales de fibras SPC de P&G y HBA de Weyerhaeuser. Los niveles de "finos" también eran comparables.

Ejemplo 2

20 Se repitió el Ejemplo 1, excepto que la materia prima Rayfloc se pretrató/purificó en la fase de extracción cáustica en frío con una solución de NaOH al 4 % a 25 °C antes de la reticulación en forma de lámina con DP-80.

A. Contenido de hemicelulosa

25 Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, se midió el contenido de α -celulosa y hemicelulosa de esta muestra. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4

Muestra	α -celulosa, % ^a	Xilosa, %	Manosa, %	Azúcares totales de hemicelulosa, % ^b
R-4	90,8	6,0	8,0	14,0
^a Xilosa + manosa				

30 Los datos presentados en la Tabla 4 confirman que R-4, que se había tratado con una solución cáustica de menor concentración en condiciones de no mercerización, tenía un contenido de hemicelulosa incluso superior y por tanto, un contenido de α -celulosa inferior, que R-7.

B. Ensayo de capacidad de absorción

35 Las láminas formadas a partir de fibras R-4 reticuladas con DP-80 (5,8 %) de la manera descrita en el Ejemplo 1 se pusieron húmedas después de comprimirlas en un horno ajustado a 209 °C para secar y curar simultáneamente durante un tiempo total de 6 minutos. Esto dio lugar a un producto que, a pesar de su alto contenido de hemicelulosa, de forma inesperada era comparable o superior a productos comerciales conocidos. Específicamente,

40 los resultados del ensayo de capacidad de absorción para fibras R-4 se exponen a continuación en la Tabla 5 en comparación con los resultados previos obtenidos para el producto R-7 reticulado DP-80, y los dos productos reticulados comerciales (P&G y Weyerhaeuser).

Tabla 5

Muestra	CAC (0,3 psi), g/g	CAP, g/g	CRC, g/g
R-7 Reticulada	9,5	11,9	0,51
R-4 Reticulada	9,9	11,0	0,56
STC de P&G	10,8	12,4	0,58
HBA de Weyerhaeuser	10,9	13,2	0,62

45 Los datos en la Tabla 5 confirmaron que las fibras R-4 reticuladas tenían unos valores de CAC, CAP y CRC comparables a los de R-7 reticuladas. Puesto que el producto R-4 dio lugar a un mejor valor de CRC que los productos comerciales de P&G y Weyerhaeuser, dichos resultados indican que las fibras de pulpa celulósicas R-4 reticuladas son viables comercialmente.

50 Los resultados en las Tablas 1 y 5 revelan que los valores de CRC se incrementan a medida que la concentración de extracción cáustica se reduce (es decir, a una concentración de NaOH del 16 al 4 %). Además, a medida que se reduce la pureza con una menor concentración de extracción cáustica (por ejemplo, un mayor contenido de

hemicelulosa de la lámina de serie de partida), el color del producto puede llegar a ser un problema. No obstante, en muchas aplicaciones finales, el color no es un impedimento, y también se puede controlar prestando más atención al control de la temperatura durante la curación.

5 C. Contenido de nudos

Usando los procedimientos para los resultados de la Clasificación de Johnson descritos en el Ejemplo 1, se midió y se comparó el contenido de nudos del producto R-4 con otros productos de fibra de pulpa celulósica. Los resultados se presentan en la Tabla 6.

10

Tabla 6

Muestra	% Nudos	% Aceptados	% Finos
R-7 Reticulada	10,0	84,0	6,0
R-4 Reticulada	56,9	38,6	4,5
STC de P&G	13,8	80,3	5,9
Weyerhaeuser HBA	11,9	82,1	6,0

15

20

Como se muestra en la Tabla 6, el contenido de nudos de la pelusa procedente del producto R-4 reticulado era superior que el del producto R-7, y sustancialmente superior al umbral de contenido de nudos del 15 % establecido en la técnica para la viabilidad del producto. No obstante, de forma sorprendente y a pesar de superar significativamente este umbral, la Tabla 5 confirma que las fibras R-4 aún son viables comercialmente. Se cree que el bajo nivel de contenido de "finos" puede explicar este sorprendente resultado. Por ejemplo, como consecuencia de los procesos empleados en la presente invención, las fibras R-4 no son tan quebradizas como otras fibras y así, no dan lugar a un mayor contenido de finos tras la formación de la pelusa, que en consecuencia comprometa el comportamiento absorbente.

No obstante, debido al elevado contenido de "nudos" del producto R-4, un producto de pelusa absorbente con demasiados "nudos" puede ser estéticamente poco favorable para ciertos usos, y puede generar problemas cuando se intenta depositarlos al aire de manera uniforme en productos seleccionados.

25

Ejemplo 3

30

Usando el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pulpa Rayfloc de serie se sometió a extracción cáustica con el 7 % de NaOH a 65 °C y posteriormente se reticuló en forma de lámina usando DP-80 al 6,0 %, excepto que después de la compresión, la muestra mojada se puso en un horno ajustado a una temperatura media de 198 °C para secar y curar simultáneamente durante un tiempo total de 4,5 minutos. Esta muestra se denomina "R-7-65 °C".

A. Contenido de hemicelulosa

35

Tras la metodología apuntada en el Ejemplo 1, se midió y se comparó el contenido de azúcar de hemicelulosa y α -celulosa de la fibra R-7-65 °C con la muestra R-7 del Ejemplo 1 (en lo sucesivo, "R-7-25 °C"). Los resultados se presentan en la Tabla 7.

Tabla 7

Muestra	α -celulosa, %	Xilosa, %	Manosa, %	Azúcares totales de hemicelulosa, % ^a
R-7-65 °C	91,9	5,0	8,5	13,5
R-7-25 °C	94,0	3,1	8,0	11,1
^a Xilosa + manosa				

40

Como se muestra en la Tabla 7, el contenido de hemicelulosa de R-7-65 °C es superior (y en consecuencia la muestra es menos pura) que R-7-25 °C.

45

B. Ensayo de capacidad de absorción

Se midieron los valores de CAC, CAP, y CRC del producto de pulpa R-7-65 °C usando la metodología descrita en el Ejemplo 1 y se compararon con los productos medidos previamente. Los resultados se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8

Muestra	CAC (0,3 psi), g/g	CAP, g/g	CRC, g/g
R-7 Reticulada-65 °C	9,2	10,7	0,53
R-7 Reticulada-25 °C	9,5	11,9	0,51
STC de P&G	10,8	12,4	0,58
HBA de Weyerhaeuser	10,9	13,2	0,62

Los resultados de la Tabla 8 confirmaron que incluso a pesar de que el producto R-7-65 °C es menos puro (es decir, tiene un mayor contenido de hemicelulosa), las fibras de R-7-65 °C aún producen unas propiedades de capacidad de absorción comparables en comparación con las fibras R-7-25 °C y los dos productos comerciales (P&G y Weyerhaeuser).

5

C. Contenido de nudos

El contenido de nudos del producto R-7-65 °C se midió usando la metodología descrita en el Ejemplo 1 y se comparó con los productos comerciales medidos previamente. Los resultados se presentan en la Tabla 9.

10

Tabla 9

Muestra	% Nudos	% Aceptados	% Finos
R-7 Reticulada-65 °C	11,2	81,8	7,0
STC de P&G	13,8	80,3	5,9
Weyerhaeuser HBA	11,9	82,1	6,0

Estos resultados de la Clasificación de fibras de Johnson confirman que el nivel de contenido de "nudos" del producto reticulado derivado de las fibras de R-7-65 °C es aceptable (muy por debajo del umbral del 15 % que se enseña en la técnica anterior); y es tan bueno o mejor que los dos productos comerciales de P&G y Weyerhaeuser.

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de preparación de fibras celulósicas reticuladas en forma de lámina, comprendiendo el método:
 (a) la aplicación de un agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico a una lámina de fibras celulósicas, habiendo sido tratadas dichas fibras con solución cáustica en condiciones de no mercerización; y
 (b) la curación del agente de reticulación sobre dicha lámina de fibras celulósicas para formar reticulaciones intrafibrilares.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el contenido de hemicelulosa de las fibras celulósicas es superior al 8 %.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, en el que el contenido de hemicelulosa de las fibras celulósicas es superior al 10 %.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el contenido de hemicelulosa de las fibras celulósicas está entre el 8-15 %.
- 20 5. El método de la reivindicación 1, en el que la lámina producida en la etapa (a) se seca antes de la etapa (b).
6. El método de la reivindicación 1, en el que las fibras han sido tratadas con una concentración de solución cáustica inferior al 10 %.
- 25 7. El método de la reivindicación 1, en el que las fibras han sido tratadas con una concentración de solución cáustica inferior al 8 %.
8. El método de la reivindicación 1, en el que el agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico comprende un homopolímero de monómero de ácido maleico, un copolímero de monómero de ácido maleico, un terpolímero de monómero de ácido maleico, o una de sus mezclas.
- 30 9. El método de la reivindicación 8, en el que el agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico tiene un peso molecular medio de entre 400 aproximadamente y 10.000 aproximadamente.
- 35 10. El método de la reivindicación 8, en el que el agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico tiene un peso molecular medio de entre 400 aproximadamente y 4000 aproximadamente.
11. El método de la reivindicación 8, en el que el agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico tiene un pH entre 1,5 aproximadamente y 5,5 aproximadamente.
- 40 12. El método de la reivindicación 8, en el que el agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico tiene un pH entre 2,5 aproximadamente y 3,5 aproximadamente.
13. El método de la reivindicación 1, en el que el agente de reticulación comprende un ácido policarboxílico C₂-C₉.
- 45 14. El método de la reivindicación 1, en el que las fibras tienen una capacidad de absorción en carga superior a 8,0 g/g aproximadamente.
- 50 15. El método de la reivindicación 1, en el que las fibras tienen una capacidad de absorción en carga superior a 9,0 g/g aproximadamente.
16. El método de la reivindicación 1, en el que las fibras tienen una capacidad absorbente superior a 9,0 g/g aproximadamente.
- 55 17. El método de la reivindicación 1, en el que las fibras tienen una capacidad absorbente superior a 10,0 g/g aproximadamente.
18. El método de la reivindicación 1, en el que las fibras tienen una capacidad de retención centrífuga inferior a 0,6 g/g aproximadamente.
- 60 19. El método de la reivindicación 1, en el que las fibras tienen una capacidad de retención centrífuga inferior a 0,55 g/g aproximadamente.
- 65 20. Un método de preparación de una lámina de fibras celulósicas reticuladas que tienen propiedades superiores de capacidad de absorción, comprendiendo el método:
 (a) la formación de una lámina en mojado de fibras celulósicas, habiendo sido tratadas dichas fibras con una

solución cáustica en condiciones de no mercerización;

(b) la aplicación de un agente de reticulación de ácido policarboxílico polimérico a dicha lámina de fibras celulósicas para formar una lámina impregnada con el agente de reticulación; y

5 (c) la curación del agente de reticulación sobre dicha lámina impregnada de fibras celulósicas para formar reticulaciones intrafibrilares.

21. El método de la reivindicación 20, en el que la lámina impregnada producida en la etapa (b) se seca antes de la etapa (c).

10 22. El método de la reivindicación 20, en el que el contenido de hemicelulosa de las fibras celulósicas está entre el 8-15 %.

23. El método de la reivindicación 20, en el que las fibras han sido tratadas con una concentración de solución cáustica inferior al 10 %.

15 24. El método de la reivindicación 20, en el que las fibras han sido tratadas con una concentración de solución cáustica inferior al 8 %.

20 25. El método de la reivindicación 20, en el que el agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico comprende un homopolímero de monómero de ácido maleico, un copolímero de monómero de ácido maleico, un terpolímero de monómero de ácido maleico, o una de sus mezclas.

25 26. El método de la reivindicación 25, en el que el agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico tiene un peso molecular medio de entre 400 aproximadamente y 4000 aproximadamente.

27. El método de la reivindicación 25, en el que el agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico tiene un pH entre 2,5 aproximadamente y 3,5 aproximadamente.

30 28. El método de la reivindicación 20, en el que el agente de reticulación comprende un ácido policarboxílico C₂-C₉.

29. El método de la reivindicación 20, en el que las fibras tienen una capacidad de absorción en carga superior a 9,0 g/g aproximadamente.

35 30. El método de la reivindicación 20, en el que las fibras tienen una capacidad absorbente superior a 10,0 g/g aproximadamente.

31. El método de la reivindicación 20, en el que las fibras tienen una capacidad de retención centrífuga inferior a 0,55 g/g aproximadamente.

40 32. Una composición que comprende una lámina en mojado de fibras celulósicas, habiendo sido tratadas dichas fibras celulósicas con una solución cáustica en condiciones de no mercerización y habiendo formado una reticulación intrafibrilar sustancial por la aplicación de un agente de reticulación de ácido policarboxílico polimérico.

45 33. La composición de la reivindicación 32, en la que el contenido de hemicelulosa de las fibras celulósicas está entre el 8-15 %.

34. La composición de la reivindicación 32, en la que las fibras han sido tratadas con una concentración de solución cáustica inferior al 10 %.

50 35. La composición de la reivindicación 32, en la que las fibras han sido tratadas con una concentración de solución cáustica inferior al 8 %.

55 36. La composición de la reivindicación 32, en la que el agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico comprende un homopolímero de monómero de ácido maleico, un copolímero de monómero de ácido maleico, un terpolímero de monómero de ácido maleico, o una de sus mezclas.

37. La composición de la reivindicación 36, en la que el agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico tiene un peso molecular medio de entre 400 aproximadamente y 4000 aproximadamente.

60 38. La composición de la reivindicación 36, en la que el agente de reticulación de ácido carboxílico polimérico tiene un pH entre 2,5 aproximadamente y 3,5 aproximadamente.

39. La composición de la reivindicación 32, en la que la reticulación intrafibrilar de dichas fibras celulósicas está formada por un agente de reticulación constituido por ácido policarboxílico C₂-C₉.

65 40. La composición de la reivindicación 32, en la que dicha lámina en mojado de fibras celulósicas comprende un

material de volumen, una capa de adquisición para un artículo de higiene personal, un núcleo absorbente para un pañal, un núcleo absorbente para un producto de higiene femenina, un núcleo absorbente para un tampón de embalaje de carne, un núcleo absorbente para un vendaje, un material para toallas o un material de filtro.

- 5 41. La composición de la reivindicación 32, en la que dichas fibras celulósicas se fabrican mediante deposición en mojado de fibras celulósicas en forma de lámina y la reticulación de dichas fibras mientras están en dicha forma de lámina.
- 10 42. La composición de la reivindicación 32, en la que las fibras tienen una capacidad de absorción en carga superior a 9,0 g/g aproximadamente.
43. La composición de la reivindicación 32, en la que las fibras tienen una capacidad absorbente superior a 10,0 g/g aproximadamente.
- 15 44. La composición de la reivindicación 32, en la que las fibras tienen una capacidad de retención centrífuga inferior a 0,55 g/g aproximadamente.