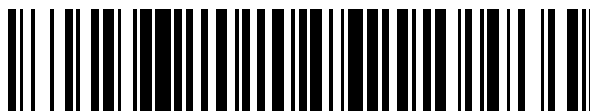


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 518 216**

51 Int. Cl.:

C08L 101/06 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/092 (2006.01)

C08B 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.06.2004 E 12191371 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 2562222**

54 Título: **Sistemas de reticulación para polímeros de hidroxilo**

30 Prioridad:

06.06.2003 US 476601 P

17.12.2003 US 530692 P

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

04.11.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HEINZMAN, STEPHEN WAYNE;
EVERS-SMITH, LINDA;
GORDON, GREGORY CHARLES;
MACKEY, LARRY NEIL;
MICHAEL, JOHN GERHARD y
RICHARDS, MARK RYAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 518 216 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).

DESCRIPCION

Sistemas de reticulación para polímeros de hidroxilo

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a sistemas de reticulación adecuados para usar en una composición de polímero fundido en donde la composición de polímero fundido comprende un polímero hidroxilado; estructuras poliméricas hechas de dicha composición de polímero fundido; y procesos/métodos relacionados con los anteriores.

Antecedentes de la invención

- La reticulación de polímeros de hidroxilo es bien conocida, especialmente en el campo de revestimientos con sustratos y/o partículas.
- 10 Sin embargo, la reticulación de polímeros de hidroxilo en donde un sistema de reticulación, mediante un agente de reticulación, reticula polímeros de hidroxilo entre sí para producir una estructura polimérica, tal como una fibra, una película y/o una espuma, no son bien conocidos.
- Los relativos pocos intentos del estado de la técnica para producir estructuras poliméricas de polímeros de hidroxilo reticulados entre sí, tales como fibras y/o películas no han tenido éxito debido, en gran medida, a los sistemas de reticulación utilizados en dichos procesos. Si un sistema de reticulación es demasiado reactivo, entonces el polímero hidroxilado puede quedar sustancialmente reticulado antes del procesamiento en fundido del polímero hidroxilado y/o la viscosidad de la composición fundida del polímero hidroxilado puede aumentar significativamente, afectando negativamente por tanto, incluso inhibiendo completamente, el procesamiento de la composición de polímero fundido para obtener una estructura polimérica.
- 15
- 20 Por tanto, existe necesidad de un sistema de reticulación, especialmente de un agente de reticulación, para polímeros de hidroxilo, especialmente polímeros de hidroxilo procesados en fundido, y de procesos para reticular dichos polímeros de hidroxilo para formar estructuras poliméricas, en donde los procesos superen los problemas descritos anteriormente.
- En US-6491727 se describe un proceso para reducir la inflamabilidad de los materiales celulósicos aplicando un agente de reticulación, tal como una imidazolidinona sobre las fibras celulósicas existentes de forma que los grupos hidroxilo de las fibras celulósicas queden unidos covalentemente al agente de reticulación.
- 25

Sumario de la invención

- La presente invención colma las necesidades anteriormente descritas proporcionando una composición de polímero fundido según la reivindicación 1 adjunta.
- 30 Las características opcionales de la composición de polímero fundido se presentan en las reivindicaciones dependientes 2 a 7.
- La presente invención también proporciona un método para preparar una composición de polímero fundido según la reivindicación adjunta 8 y uso de la composición de polímero fundido como estructura polimérica según la reivindicación 9. Opcionalmente, la estructura polimérica se puede utilizar en un producto higiénico de papel tisú de una o varias capas que presenta una resistencia a la tracción en húmedo total inicial de al menos 0,012 N/cm (1,18 g/cm) y/o al menos 0,015 N/cm (1,57 g/cm) y/o al menos 0,019 N/cm (1,97 g/cm). La estructura polimérica puede tener forma de fibra.
- 35
- La fibra puede tener un diámetro promedio equivalente medio 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 . El "diámetro equivalente medio", tal como se utiliza en la presente memoria, es el diámetro equivalente calculado como la media aritmética del diámetro de la fibra real medido con un microscopio óptico en 3 o más posiciones de la fibra a lo largo de la longitud de la fibra. La expresión "diámetro equivalente" como se utiliza en la presente memoria define un área de la sección transversal de una fibra de la presente invención en donde el área de la sección transversal es perpendicular al eje longitudinal de la fibra, independientemente de si este área de la sección transversal es o no circular. Un área de la sección transversal de cualquier forma geométrica puede definirse según la fórmula: $S=1/4\pi D^2$, donde S es el área de cualquier forma geométrica, $\pi = 3,14159$, y D es el diámetro equivalente. Usando un ejemplo teórico, el área de la sección transversal de la fibra S de 0,005 μm^2 que tiene una forma rectangular se puede expresar como un área circular equivalente de 0,005 μm^2 , en donde el área circular tiene un diámetro "D." A continuación, el diámetro D se puede calcular mediante la fórmula: $S=1/4\pi D^2$, donde S es el área conocida del rectángulo. En el ejemplo anterior, el diámetro D es el diámetro equivalente de la sección transversal rectangular hipotética. Lógicamente, el diámetro equivalente de la fibra que tiene una sección transversal circular es este diámetro real circular de la sección transversal.
- 40
- 45
- 50

Por tanto, la presente invención proporciona sistemas de reticulación; composiciones de polímero fundido y/o estructuras poliméricas, especialmente estructuras fibrosas y/o fibras que contienen dichos sistemas de reticulación; y métodos para fabricar los mismos.

Breve descripción de los dibujos

- 5 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.
- 10 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.
- 15 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.
- 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.

Descripción detallada de la invención

Métodos de la presente invención

- 20 Los métodos de la presente invención se refieren a producir estructuras poliméricas a partir de una composición de polímero fundido que comprende un polímero hidroxilado y un sistema de reticulación.

A. Composición de polímero fundido

- 25 Una "composición de polímero fundido" en la presente memoria significa una composición que comprende un polímero hidroxilado procesado en fundido. Un "polímero hidroxilado procesado en fundido" en la presente memoria significa cualquier polímero que contiene más de 10% y/o más de 20% y/o más de 25% en peso de grupos hidroxilo y que se ha procesado en fundido, con o sin la ayuda de un plastificante externo. De forma más general, los polímeros hidroxilados procesados por fusión incluyen polímeros que, por la influencia de temperaturas elevadas, la presión y/o plastificantes externos, pueden ablandarse hasta un punto en el que pasan a un estado fluido, y en este estado pueden conformarse según se desee.
- 30 La composición de polímero fundido puede ser un compuesto que contiene una mezcla de polímeros, en el que al menos uno es un polímero hidroxilado procesado en fundido según la presente invención, y/o cargas inorgánicas y orgánicas, y/o fibras y/o agentes espumantes.
- 35 La composición de polímero fundido puede estar ya formada o puede ser necesario realizar una etapa de procesamiento por fusión para convertir la materia prima de polímero hidroxilado en un polímero hidroxilado procesado por fusión, produciendo por lo tanto la composición de polímero fundido. Es posible usar cualquier etapa de procesamiento de mezcla adecuada conocida en la técnica para convertir la materia prima de polímero hidroxilado en el polímero hidroxilado procesado por fusión. "Procesamiento en fundido" en la presente memoria significa cualquier operación y/o proceso por el que un polímero se reblandece hasta un punto que se puede poner en estado fluido.
- 40 La composición de polímero fundido puede tener una viscosidad de cizallamiento, medida según la viscosidad de cizallamiento de un método de ensayo de medición de una composición de polímero fundido descrita en la presente memoria, de aproximadamente 1 Pascal-Segundos a aproximadamente 25 Pascal-Segundos y/o de aproximadamente 2 Pascal-Segundos a aproximadamente 20 Pascal-Segundos y/o de aproximadamente 3 Pascal-Segundos a aproximadamente 10 Pascal-Segundos, medido para una velocidad de cizallamiento de 3000 s^{-1} y a la temperatura de procesamiento ($50 \text{ }^\circ\text{C}$ a $100 \text{ }^\circ\text{C}$). De forma adicional, la viscosidad de cizallamiento normalizada de la composición de polímero fundido de la presente invención no debe superar en más de 1,3 veces al valor inicial de la viscosidad de cizallamiento después de 70 minutos y/o en 2 veces al valor inicial de la viscosidad de cizallamiento después de 130 minutos, medida a una velocidad de cizallamiento de 3000 s^{-1} según el método de ensayo del cambio de viscosidad de cizallamiento descrito en la presente memoria.
- 45 50 La composición de polímero fundido puede tener una temperatura de aproximadamente $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $100 \text{ }^\circ\text{C}$ y/o de aproximadamente $65 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $95 \text{ }^\circ\text{C}$ y/o de aproximadamente $70 \text{ }^\circ\text{C}$ a aproximadamente $90 \text{ }^\circ\text{C}$ cuando se fabrican fibras a partir de la composición de polímero fundido. La temperatura de

la composición de polímero fundido es por lo general superior cuando se fabrican estructuras peliculares y/o de espuma polimérica, como se describe a continuación.

5 El pH de la composición de polímero fundido puede ser de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 9 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 una realización, una composición de polímero fundido de la presente invención puede comprender de aproximadamente 30% y/o 40% y/o 45% y/o 50% a aproximadamente 75% y/o 80% y/o 85% y/o 90 y/o 95% y/o 99,5%, en peso de la composición de polímero fundido, de un polímero hidroxilado. El polímero hidroxilado puede tener un peso molecular promedio en peso mayor que aproximadamente 100.000 g/mol antes de la reticulación.

10 Un sistema de reticulación puede estar presente en la composición de polímero fundido y/o puede ser añadido a la composición de polímero fundido antes del procesamiento de polimerización de la composición de polímero fundido.

15 La composición de polímero fundido puede comprender a) de aproximadamente 30% y/o 40% y/o 45% y/o 50% a aproximadamente 75% y/o 80% y/o 85% en peso de la composición de polímero fundido de un polímero hidroxilado; b) un sistema de reticulación que comprende de aproximadamente 0,1% a aproximadamente 10% en peso de la composición de polímero fundido 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 de polímero fundido de un plastificante externo, p. ej., agua.

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

20 La expresión “agente de reticulación” en la presente memoria significa cualquier material capaz de reticular un polímero hidroxilado dentro de una composición de polímero fundido según la presente invención.

25 El término “facilitador de la reticulación” en la presente memoria significa cualquier material capaz de activar un agente de reticulación así como de hacer pasar al agente de reticulación de su estado no activado a su estado activado. En otras palabras, cuando un agente de reticulación está en su estado no activado, el polímero hidroxilado presente en la composición de polímero fundido no experimenta una reticulación inaceptable determinada según el método de ensayo del cambio de viscosidad de cizallamiento descrito en la presente memoria.

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

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

35 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.

40 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, tales como 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.

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

Ejemplos no limitativos adicionales de facilitadores de reticulación adecuados incluyen sales de bisulfito de glicoxal, sales de amina primarias tales como sales de hidroxietil amonio, sales de hidroxipropil amonio, sales de amina secundaria, toluensulfonato de amonio, bencenosulfonato de amonio y xilensulfonato de amonio.

50 Síntesis de la composición de polímero fundido

Una composición de polímero fundido de la presente invención se puede preparar utilizando un extrusor de tornillo como, por ejemplo, un extrusor de doble tornillo con venteo.

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 líquido del contenido de la mezcla, por ejemplo, agua, antes de la salida del extrusor. Puede utilizarse un relleno de respiradero opcional, comercializado por APV Baker, para evitar que la composición de polímero fundido se escape a través del respiradero **16**. El flujo de la composición de polímero fundido a través del cilindro **10** es de la zona 1 que sale del cilindro **10** a la zona 8.

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.

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.

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.

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 ¼ y una relación longitudinal de 1,0. El elemento de tornillo D es un SLS con un paso de rosca de ¼ y una relación longitudinal de ½.

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). 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 (Ivlyland, PA) (7,2 l/h [1,9 galones] por hora de cabeza de bomba) para formar un polímero hidroxilado/suspensión acuosa. Esta suspensión acuosa es después pasada por el cilindro del extrusor y cocida. En la Tabla 1 se describe la temperatura, la presión y la correspondiente función de cada zona del extrusor.

Tabla I

Zona	Temp.(°C (°F))	Presión	Descripción del tornillo	Objetivo
1	21 (70)	Baja	Alimentación/Transporte	Alimentación y mezclado
2	21 (70)	Baja	Transporte	Mezclado y transporte
3	21 (70)	Baja	Transporte	Mezclado y transporte
4	54 (130)	Baja	Presión/Reducción del transporte	Transporte y calentamiento
5	149 (300)	Media	Generador de presión	Cocinado a presión y temperatura
6	121 (250)	Alta	Inversión	Cocinado a presión y temperatura
7	99 (210)	Baja	Transporte	Enfriamiento y transporte (con venteo)
8	99 (210)	Baja	Generador de presión	Transporte

5 Cuando la suspensión acuosa sale del extrusor, una parte del polímero hidroxilado procesado en fundido procesado se descarta y otra parte (100 g) se alimenta a un Zenith®, tipo PEP II (Sanford NC), y se bombea a un mezclador estático tipo SMX (Koch-Glitsch, Woodridge, Illinois). El mezclador estático se utiliza para combinar aditivos tales como el agente de reticulación, el facilitador de reticulación, el plastificante externo, tal como agua, con el polímero de hidroxilo procesado en fundido. Los aditivos son bombeados al mezclador estático a través de bombas PREP 100 HPLC (Chrom Tech, Apple Valley MN). Estas bombas proporcionan una capacidad de adición de presión elevada y bajo volumen. La composición de polímero fundido de la presente invención está lista para ser procesada en una operación de procesamiento de polímero.

B. Procesamiento por polimerización

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

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

C. Estructura polimérica

20 La composición de polímero fundido puede ser sometida a una o más operaciones de procesamiento por polimerización, de modo que la composición de polímero fundido es procesada en una estructura polimérica que comprende el polímero hidroxilado y un sistema de reticulación según la presente invención.

25 La expresión “estructura polimérica” en la presente memoria significa cualquier estructura física formada como consecuencia de procesar una composición de polímero fundido de acuerdo con la presente invención. Ejemplos no limitativos de estructuras poliméricas de acuerdo con la presente invención incluyen fibras, películas y/o espumas.

30 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 total en húmedo inicial descrito en la presente memoria, los polímeros hidroxilados de una composición de polímero fundido procesado junto 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.

35 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. Sin embargo, en una realización de la presente invención, una estructura polimérica según la presente invención se puede recubrir y/o tratar superficialmente con el sistema de reticulación de la presente invención.

En otra realización, el sistema de reticulación de la presente invención puede aplicarse a una forma preexistente como recubrimiento y/o tratamiento de superficie.

40 En una realización, la estructura polimérica obtenida a través de una operación de procesamiento por polimerización puede ser curada a una temperatura de endurecimiento de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 215 °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 y/o 1 y/o 5 y/o 15 segundo a aproximadamente 60 minutos y/o de aproximadamente 20 segundos a aproximadamente 45 minutos y/o de aproximadamente 30 segundos a aproximadamente 30 minutos.

45 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.

50 La estructura polimérica puede presentar una resistencia a la tracción total en húmedo inicial, medida mediante el método de ensayo de la resistencia a la tracción total en húmedo inicial descrito en la presente memoria, de al menos aproximadamente 0,012 N/cm (1,18 g/cm (3 g/pulg)) y/o al menos aproximadamente 0,015 N/cm (1,57 g/cm (4 g/pulg)) y/o al menos aproximadamente 0,019 N/cm (1,97 g/cm (5 g/pulg)) a aproximadamente 0,23 N/cm (23,62 g/cm (60 g/pulg)) y/o a aproximadamente 0,21 N/cm (21,65 g/cm (55 g/pulg)) y/o a aproximadamente 0,19 N/cm (19,69 g/cm (50 g/pulg)).

55

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

En otra realización, las estructuras poliméricas de la presente invención pueden incluir una estructura polimérica multiconstituyente, tal como una fibra multicomponente, que comprende un polímero hidroxilado de la presente invención junto con un polímero termoplástico insoluble en agua. Una fibra multicomponente, en la presente memoria, significa una fibra que tiene más de una parte separada que están en una relación espacial entre sí. Las fibras multicomponente incluyen 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.

Un ejemplo no limitativo de tal fibra multicomponente, especialmente una fibra de dos componentes, es una fibra de dos componentes en la que el polímero hidroxilado de la presente invención representa el núcleo de la fibra y el polímero termoplástico insoluble en agua representa la funda que rodea o rodea sustancialmente el núcleo de la fibra. La composición de polímero fundido de la cual se deriva esta estructura polimérica puede incluir el polímero hidroxilado y el polímero termoplástico insoluble en agua.

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 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.

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

Una composición de polímero fundido se prepara según la Síntesis de una composición de polímero fundido descrita anteriormente. Como se muestra en la Fig. 2, la composición de polímero fundido se puede procesar para obtener una estructura polimérica. La composición de polímero fundido presente en un extrusor **102** se bombea a una matriz **104** utilizando bombas **103** 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 **200** tiene varias filas de boquillas **104** de extrusión circulares separadas entre sí por un paso de rosca P (Fig. 3) de aproximadamente 1524 milímetros (aproximadamente 0,060 pulgadas). Cada boquilla **200** tiene un diámetro interno D2 de aproximadamente 0,305 milímetros (aproximadamente 0,012 pulgadas) y un diámetro externo (D1) 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 de extrusión **200**. 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 **260** de la placa **261** (Fig. 3). Como se muestra en la Fig. 5, se forma una pluralidad de orificios de aire fronterizo **300** 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 anteriormente en la presente memoria. 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 de resistencia eléctrica **108**, 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 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 de aproximadamente 25% a aproximadamente 50% y/o a aproximadamente 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.

25 Los parámetros del proceso son los siguientes:

Muestra	Unidades	
Caudal de aire de atenuación	L/s (G/min)	157,7 (2500)
Temperatura del aire de atenuación	°C	93
Caudal de vapor de atenuación	L/s (G/min)	31,5 (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	L/s/orificio (G/min/orificio)	0,011 (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

ii) Formación de espuma

La composición de polímero fundido para formar espuma se prepara de forma similar a lo descrito para la formación de fibras salvo que el contenido de agua añadido puede ser menor, de forma típica aproximadamente 10%-21% del peso del polímero hidroxilado. Con menos agua para plastificar el polímero hidroxilado se necesitan mayores temperaturas en las zonas 5-8 del extrusor (Fig. 1A), de forma típica 150-250 °C. También, con menos agua disponible, puede ser necesario añadir el sistema reticulante, especialmente el agente reticulante, con el agua en la zona 1. Para evitar la reticulación prematura en la extrusora, el pH de la composición de polímero fundido deberá estar entre 7 y 8, que se puede obtener mediante un facilitador de reticulación, p. ej., sal de amonio. La matriz A se coloca en el punto donde emerge el material extruido y se mantiene de forma típica a aproximadamente 160-210 °C. En la presente invención se pueden utilizar almidones con alto contenido en amilosa modificada (por ejemplo, con más de 50% y/o más de 75% y/o más de 90% en peso del almidón de amilosa) granulado en tamaños de partícula que oscilan en aproximadamente 400-1500 micrómetros. También puede ser ventajoso añadir un agente nucleante tal como microtalcó o sales de metal alcalino o de metal alcalinotérreo tales como sulfato sódico o cloruro sódico en una cantidad de aproximadamente 1-8% del peso de almidón. La espuma puede ser conformada en diferentes formas:

15 iii) Formación de película

La composición de polímero fundido para formar la película se prepara de forma similar a lo descrito para la formación de espuma salvo que el contenido de agua de adición puede ser menor, de forma típica 3%-15% del peso del polímero hidroxilado, y que se incluye un plastificante externo de poliol tal como glicerol a aproximadamente 10%-30% del peso del polímero hidroxilado. Como en el caso de la formación de espuma, las zonas 5-7 (Fig. 1A) se mantienen a aproximadamente 160-210 °C, sin embargo, la temperatura de la matriz de hendidura es inferior entre 60-120 °C. Como en el caso de la formación de espuma, el sistema de reticulación, especialmente el agente de reticulación, se puede añadir junto con el agua en la zona 1 y el pH de la composición de polímero fundido puede estar entre aproximadamente 7-8 que se puede conseguir con un facilitador de la reticulación, por ejemplo, una sal de amonio.

25 *Polímeros hidroxilados*

Los polímeros hidroxilados según la presente invención incluyen cualquier polímero que contiene hidroxilo que se puede procesar en fundido para su uso en una composición de polímero fundido según la presente invención.

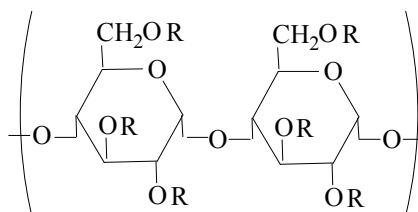
En una realización, el polímero hidroxilado de la presente invención incluye más de 10% y/o más de 20% y/o más de 25% en peso de restos hidroxilo.

30 Los ejemplos no limitativos de polímeros hidroxilados según la presente invención incluyen polioles tales como almidón y derivados de almidón, éteres de celulosa y ésteres derivados y otros polisacáridos diferentes y poli(alcoholes vinílicos).

El polímero hidroxilado puede mostrar un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 40.000.000 g/mol y/o de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 10.000.000 g/mol. Se pueden utilizar polímeros hidroxilados con pesos moleculares mayores y menores junto con polímeros de hidroxilo que tienen un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 40.000.000.

A. Almidón y derivados de almidón

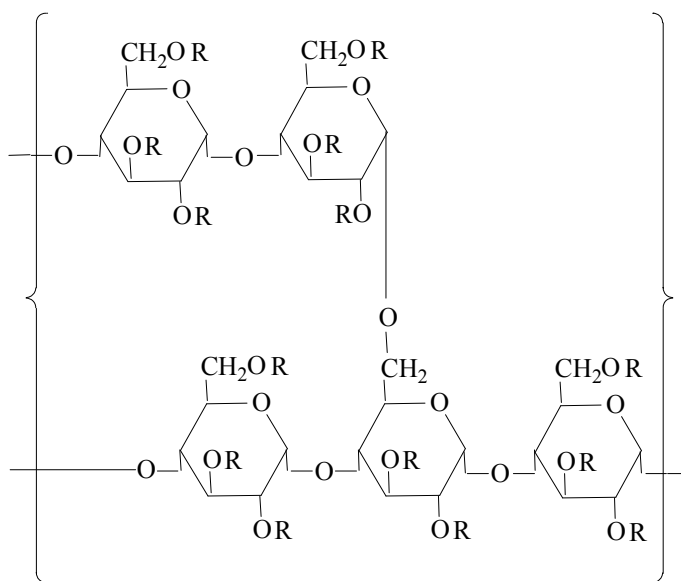
40 Los polímeros de almidón natural y/o de almidón modificado y/o materiales oligoméricos, tal como amilosa modificada (representada por la Estructura I a continuación) y/o amilopectina modificada (representada por la Estructura II a continuación), ambas descritas en la Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology 4^a Edición, Vol. 22, págs. 701-703, almidón, generalmente, se describe en la págs. 699-719, que son adecuados para usar como los polímeros hidroxilados de la presente invención se pueden caracterizar por la siguiente estructura monomérica general que conforma el polímero de almidón, solo o combinado:



Estructura I

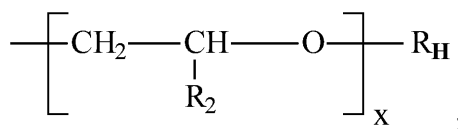
y/o

45



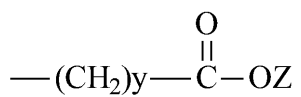
Estructura II

en donde cada R se selecciona del grupo que consiste en R₂, R_C, y



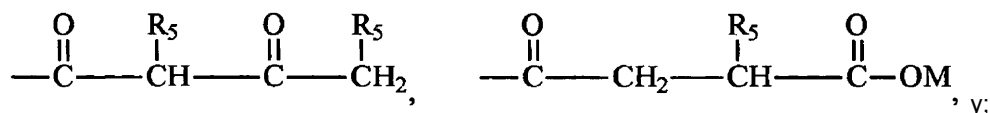
5 en donde:

- cada R₂ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en H y alquilo C₁-C₄;
- cada R_C es



en donde cada Z se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en M, R₂, R_C y R_H;

- 10 - cada R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en alquilo C₅-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₇, alquilarilo C₇-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, alquilo sustituido, hidroxialquilo, alcoxi-2-hidroxialquilo C₁-C₂₀, alquilariloxi-2-hidroxialquilo, N-alquilo C₇-C₂₀, (R₄)₂, N-2-hidroxialquilo (R₄)₃, N-alquilo (R₄)₃, N-2-hidroxialquilo (R₄)₃, ariloxi-2-hidroxialquilo C₆-C₁₂,



- 15 - cada R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₇, alquilarilo C₇-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, dialquilaminoalquilo, piperidinoalquilo, morfolinoalquilo, cicloalquilaminoalquilo e hidroxialquilo;
- cada R₅ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₇, alquilarilo C₇-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, alquilo sustituido, hidroxialquilo, (R₄)₂N-alquilo y (R₄)₃ N-alquilo;

20 en donde:

M es un catión adecuado seleccionado del grupo que consiste en Na⁺, K⁺, 1/2Ca²⁺, 1/2Mg²⁺, o ⁺NH_jR_k en donde j y k son, independientemente entre sí de 0 a 4 y en donde j + k es 4 y R en esta fórmula es cualquier resto capaz de formar un catión, tales como grupos metilo y/o etilo o derivados;

cada x es de 0 a aproximadamente 5;

cada y es de aproximadamente 1 a aproximadamente 5; y

con la condición de que:

- 5 - el grado de sustitución del grupo R_H está comprendido entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 0,1 y/o entre aproximadamente 0,005 y aproximadamente 0,05 y/o entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,05;
- el grado de sustitución para el grupo R_C en donde Z es H o M está entre aproximadamente 0 y aproximadamente 2,0 y/o entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 1,0 y/o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5;
- si cualquier R_H lleva una carga positiva, esta es compensada con un anión adecuado; y
- 10 - dos R_4 en el mismo nitrógeno puedan formar juntos una estructura anular seleccionada del grupo que consiste en piperidina y morfolina.

15 El “grado de sustitución” para el grupo R_H , abreviado a veces en la presente memoria como “ DS_{RH} ”, significa el número de moles de los componentes del grupo R_H que están sustituidos por una unidad de glucosa anhidra, en donde la unidad de glucosa anhidra es un anillo de seis miembros como el expuesto en la unidad repetitiva de la estructura general anterior.

20 La expresión “grado de sustitución” para el grupo R_C , abreviada a veces en la presente memoria como “ DS_{RC} ”, significa el número de moles de componentes del grupo R_C , en donde Z es H o M, que están sustituidos por una unidad D-glucosa anhidra, en donde una unidad D-glucosa anhidra es un anillo de seis elementos como se muestra en la unidad repetitiva de las estructuras generales anteriores. Se entiende que, además del número requerido de componentes R_C en los que Z es H o M, puede haber componentes adicionales R_C en los que Z es un grupo distinto de H o M.

25 Un almidón natural puede ser modificado química o enzimáticamente, como se conoce en la técnica. Por ejemplo, el almidón natural puede ser diluido con ácido, hidroxietilado o hidroxipropilado u oxidado. Para todos los almidones potencialmente útiles en la presente invención, la presente invención se puede llevar a la práctica de forma ventajosa con almidones naturales con un elevado contenido en amilopeptina (almidones que contienen más de 75% y/o más de 90% y/o más de 98% y/o aproximadamente 99% de amilopeptina) procedentes de fuentes agrícolas, que ofrecen la ventaja de ser un suministro abundante fácil de recuperar y barato. Las modificaciones químicas del almidón de forma típica incluyen hidrólisis ácida o alcalina y escisión oxidativa de las cadenas para reducir el peso molecular y la distribución de peso molecular. Los compuestos adecuados para modificar químicamente el almidón

30 incluyen ácidos orgánicos tales como ácido cítrico, ácido acético, ácido glicólico, y ácido adipico; ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido bórico, y sales parciales de ácidos polibásicos, p. ej., KH_2PO_4 , $NaHSO_4$; grupo Ia o IIa de hidróxidos metálicos tales como hidróxido sódico, e hidróxido de potasio; amonio; agentes oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoilo, amonio persulfato, potasio permanganato, sales hipocloricas sales, y similares; y mezclas de los mismos.

35 Un “almidón modificado” es un almidón que ha sido modificado química o enzimáticamente. El almidón modificado se opone al almidón natural, que es un almidón que no ha sido modificado, químicamente o de otra manera, de ninguna forma.

40 Las modificaciones químicas pueden también incluir derivación del almidón por reacción de sus grupos hidroxilo con óxidos de alquilo y otras sustancias formadoras de éter, éster, uretano, carbamato o isocianato. Como almidones químicamente modificados pueden utilizarse almidones de tipo hidroxialquilo, acetilo o carbamato o mezclas de los mismos. El grado de sustitución del almidón químicamente modificado es de 0,05 a 3,0, y más en particular de 0,05 a 0,2. Las modificaciones biológicas del almidón pueden incluir digestión bacteriana de los enlaces carbohidrato o hidrólisis enzimática con enzimas tales como amilasa, amilopeptasa, y similares.

45 De forma general, pueden utilizarse todos los tipos de almidón natural en la presente invención. Los almidones naturales adecuados pueden incluir, aunque no de forma limitativa: almidón de maíz, almidón de patata, almidón de batata, almidón de trigo, almidón de sagú, almidón de tapioca, almidón de arroz, almidón de soja, almidón de amaranta, almidón de amioca, almidón de helecho, almidón de loto, almidón de maíz céreo y almidón de maíz con alto contenido en amilosa. Los almidones naturales, especialmente el almidón de maíz y el almidón de trigo, pueden ser especialmente ventajosos debido a su bajo coste y a su disponibilidad.

50 Para conseguir las propiedades reológicas necesarias para procesos de hilado a alta velocidad se debe reducir el peso molecular del almidón natural no modificado. El peso molecular óptimo depende del tipo de almidón utilizado. Por ejemplo, un almidón con un bajo nivel de componente de amilosa, tal como un almidón de maíz céreo, se dispersa bastante fácilmente en una solución acuosa al aplicar calor y no se retrograda o recristaliza significativamente. Con estas propiedades, puede utilizarse un almidón de maíz céreo con un peso molecular promedio en peso, por ejemplo en el intervalo de 500.000 g/mol a 40.000.000 g/mol. Los almidones modificados,

55 tales como el almidón de maíz gigante hidroxietilado, que contiene aproximadamente 25% de amilosa o el almidón

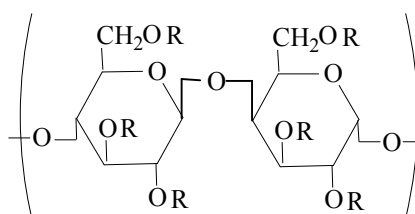
de maíz gigante oxidado, tienden a retrogradarse más que el almidón de maíz céreo pero menos que el almidón diluido con ácido. Esta retrogradación, o recristalización, actúa como una reticulación física aumentando de forma eficaz el peso molecular promedio en peso del almidón en solución acuosa. Por tanto, un peso molecular promedio en peso adecuado para un almidón de maíz comercial típico Dent hidroxilado con una hidroxietilación al 2% en moles o bien almidón de maíz Dent oxidado está comprendido de aproximadamente 200.000 g/mol a aproximadamente 3.000.000 g/mol. Para almidones hidroxilados con mayores grados de etoxilación por ejemplo un almidón de maíz Dent hidroxilado con una hidroxietilación del 3% en moles, los pesos moleculares promedios en peso de hasta 40.000.000 g/mol pueden ser adecuados en la presente invención. Para el almidón de maíz gigante diluido con ácido, que tiende a retrogradarse más que el almidón de maíz gigante oxidado, el peso molecular promedio en peso apropiado es de aproximadamente 100.000 g/mol a aproximadamente 40.000.000 g/mol.

En la presente invención el peso molecular promedio en peso del almidón puede reducirse hasta el intervalo deseable mediante escisión (oxidativa o enzimática) de la cadena, hidrólisis (catalización ácida o alcalina), degradación física/mecánica (p. ej., a través de la alimentación de energía termomecánica a los equipos de procesamiento), o combinaciones de los mismos.

El almidón natural puede ser hidrolizado en presencia de un catalizador ácido para reducir el peso molecular y la distribución de peso molecular de la composición. El catalizador ácido puede ser seleccionado del grupo que consiste en ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido cítrico, y cualquier combinación de los mismos. También, puede incorporarse un agente de escisión de la cadena a una composición de almidón hilable de manera que la reacción de escisión de la cadena se produzca prácticamente al mismo tiempo que el mezclado del almidón con otros componentes. Ejemplos no limitativos de agentes de escisión de la cadena oxidativa adecuados para su uso en la presente invención incluyen persulfato amónico, peróxido de hidrógeno, sales hipoclorito, permanganato potásico, y mezclas de los mismos. De forma típica, el agente de escisión de la cadena se agrega en una cantidad eficaz para reducir el peso molecular promedio en peso del almidón al intervalo deseable. Se ha descubierto que las composiciones que tienen almidones modificados en los intervalos de peso molecular promedio en peso adecuados tienen viscosidades de cizallamiento adecuadas y, por tanto, mejoran la procesabilidad de la composición. La mejor procesabilidad se refleja en menos interrupciones del proceso (p. ej., menor cantidad de roturas, tornasolados, defectos, paradas) y mejor aspecto de la superficie y mejores propiedades de resistencia del producto final, tal como las fibras de la presente invención.

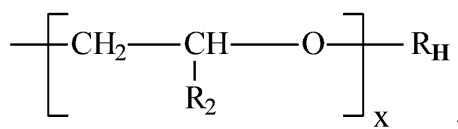
B. Celulosa y derivados de la celulosa.

Los materiales poliméricos y oligoméricos basados en celulosa modificada tales como celulosa modificada (representada por la Estructura III siguiente que son adecuados para usar como polímeros hidroxilados de la presente invención se pueden caracterizar por las siguientes estructuras monoméricas generales que constituyen los polímeros de celulosa y/o derivados de celulosa, solos o combinados.



Estructura III

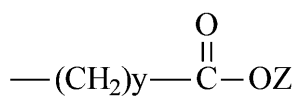
en donde cada R se selecciona del grupo que consiste en R₂, R_C, y



en donde:

- cada R₂ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en H y alquilo C₁-C₄;

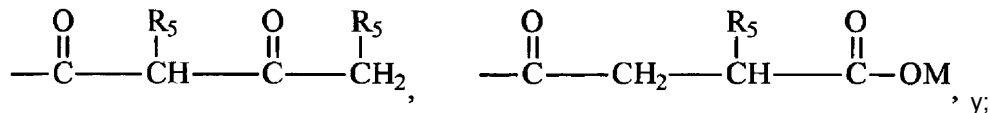
- cada R_C es



en donde cada Z se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en M, R₂, R_C y R_H;

- cada R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en alquilo C₅-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₇, alquilarilo C₇-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, alquilo sustituido, hidroxialquilo, alcoxi-2-hidroxialquilo C₁-C₂₀, alquilariloxi-2-hidroxialquilo, N-alquilo C₇-C₂₀ (R₄)₂, N-2-hidroxialquilo (R₄)₃, N-alquilo (R₄)₃, N-2-hidroxialquilo (R₄)₃, ariloxi-2-hidroxialquilo C₆-C₁₂,

5



- cada R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₇, alquilarilo C₇-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, aminoalquilo, alquilaminoalquilo, dialquilaminoalquilo, piperidinoalquilo, morfolinoalquilo, cicloalquilaminoalquilo e hidroxialquilo;

- cada R₅ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en H, alquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₅-C₇, alquilarilo C₇-C₂₀, arilalquilo C₇-C₂₀, alquilo sustituido, hidroxialquilo, (R₄)₂N-alquilo y (R₄)₃ N-alquilo;

10

en donde:

M es un catión adecuado seleccionado del grupo que consiste en Na⁺, K⁺, 1/2Ca²⁺, 1/2Mg²⁺, o ⁺NH_jR_k en donde j y k son, independientemente entre sí de 0 a 4 y en donde j + k es 4 y R en esta fórmula es cualquier resto capaz de formar un catión, tales como grupos metilo y/o etilo o derivados;

- cada x es de 0 a aproximadamente 5;

15

cada y es de aproximadamente 1 a aproximadamente 5; y

con la condición de que:

- el grado de sustitución del grupo R_H está comprendido entre aproximadamente 0,001 y aproximadamente 0,1 y/o entre aproximadamente 0,005 y aproximadamente 0,05 y/o entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 0,05;

20

- el grado de sustitución para el grupo R_C en donde Z es H o M está entre aproximadamente 0 y aproximadamente 2,0 y/o entre aproximadamente 0,05 y aproximadamente 1,0 y/o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,5;

- si cualquier R_H lleva una carga positiva, esta es compensada con un anión adecuado; y

- dos R₄ en el mismo nitrógeno puedan formar juntos una estructura anular seleccionada del grupo que consiste en piperidina y morfolina.

25

El "grado de sustitución" para el grupo R_H, abreviado a veces en la presente memoria como "DS_{RH}", significa el número de moles de los componentes del grupo R_H que están sustituidos por una unidad de glucosa anhidra, en donde la unidad de glucosa anhidra es un anillo de seis miembros como el expuesto en la unidad repetitiva de la estructura general anterior.

30

La expresión "grado de sustitución" para el grupo R_C, abreviada a veces en la presente memoria como "DS_{RC}", significa el número de moles de componentes del grupo R_C, en donde Z es H o M, que están sustituidos por una unidad D-glucosa anhidra, en donde una unidad D-glucosa anhidra es un anillo de seis elementos como se muestra en la unidad repetitiva de las estructuras generales anteriores. Se entiende que, además del número requerido de componentes R_C en los que Z es H o M, puede haber componentes adicionales R_C en los que Z es un grupo distinto de H o M.

35

C. Otros polisacáridos diferentes

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

40

Los polisacáridos se pueden extraer de plantas, producirse por microorganismos, tales como bacterias, hongos, procariotas, eucariotas, extraerse de animales y/o de seres humanos. Por ejemplo, la goma xantano se puede producir por *Xanthomonas campestris*, el gelano por *Sphingomonas paucimobilis*, el xiloglucano se puede extraer de semillas de tamarindo.

- Los polisacáridos pueden ser lineales o ramificados de diferentes tipos, tales como 1-2, 1-3, 1-4, 1-6, 2-3 y mezclas de los mismos.

45

Los polisacáridos de la presente invención pueden tener un peso molecular promedio en peso en el intervalo de de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 40.000.000 y/o de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 10.000.000 y/o de aproximadamente 500.000 a aproximadamente 5.000.000, y/o de aproximadamente 1.000.000 a aproximadamente 5.000.000 g/mol.

- 5 El polisacárido puede seleccionarse del grupo que consiste en: goma de tamarindo (tales como polímeros de xiloglucano), goma guar, quitosana, derivados de quitosana, goma de algarrobo (tales como polímeros de galactomanano) y otras gomas y polímeros industriales, los cuales incluyen, aunque no de forma limitativa, Tara, Fenugreek, Aloe, Chía, semilla de lino, semilla de plantago, semilla de membrillo, xantano, gelano, welano, ramsano, dextrano, curdlano, pululano, escleroglucano, esquizofilano, quitina, hidroxialquilcelulosa, arabinano (tales como remolacha azucarera), arabinano desramificado (tales como de remolacha azucarera), arabinoxilano (tales como de harina de centeno y de trigo), galactano (tales como de altramuz y de patatas), galactano péptico (tales como de patatas), galactomanano (tales como de algarrobo, y que incluye tanto el de baja como el de alta viscosidad), glucomanano, liquenano (tales como de musgo de Islandia), manano (tales como de tagua), paquiman, ramnogalacturonano, goma arábica, agar, alginatos, carragenato, quitosán, clavano, ácido hialurónico, heparina, inulina, celodextrinas, y mezclas de los mismos. Estos polisacáridos también se pueden tratar (por ejemplo, enzimáticamente) de forma que las mejores fracciones de los polisacáridos queden aisladas.

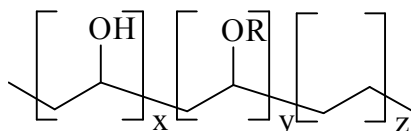
Los polisacáridos se pueden modificar con aminas (primarias, secundarias, terciarias), amidas, ésteres, éteres, alcoholes, ácidos carboxílicos, tosilatos, sulfonatos, sulfatos, nitratos, fosfatos y mezclas de los mismos. Dicha modificación puede llevarse a cabo en posición 2, 3 y/o 6 de la unidad de glucosa. Dichos polisacáridos modificados o derivatizados se pueden incluir en las composiciones de la presente invención además de los polisacáridos naturales.

Los ejemplos no limitativos de dichos polisacáridos modificados incluyen: sustituciones carboxilo e hidroximetilo (por ejemplo, ácido glucourónico en lugar de glucosa); aminopolisacáridos (sustitución de amina, p. ej., glucosamina en lugar de glucosa); polisacáridos alquilados C₁-C₆; éteres de polisacárido acetilados; polisacáridos que tienen restos de aminácidos unidos (fragmentos pequeños de glicoproteína); polisacáridos que contienen restos silicona. Los ejemplos adecuados de dichos polisacáridos modificados son comercializados por Carbomer e incluyen, aunque no de forma limitativa, aminoalginatos, tales como alginato de hexanodiamina, amina funcionalizada análoga a celulosa O-metil -(N-1,12-dodecanediamin) celulosa, biotina heparina, dextrano carboximetilado, ácido guar policarboxílico, goma de algarrobo carboximetilada, xantano carboximetilado, quitosana fosfato, quitosana fosfatosulfato, dietilaminoetil dextrano, dodecilamida alginato, ácido siálico, ácido glucourónico, ácido mannurónico, ácido gularónico, N-acetilglucosamina, N-acetilgalactosamina, y mezclas de los mismos.

Los polímeros polisacáridos pueden ser lineales como en hidroxialquilcelulosa, el polímero puede tener una unidad repetitiva alternante tal como carragenato, el polímero puede tener una unidad repetitiva interrumpida como en la pectina, el polímero puede ser un copolímero de bloques como en alginato, el polímero puede estar ramificado como en dextrano, el polímero pueden tener una unidad repetitiva compleja como en xantana. Las descripciones de los polímeros se proporcionan en "An introduction to Polysaccharide Biotechnology", de M. Tombs y S.E. Harding, T.J.Press 1998.

D. Poli(alcohol vinílico)

Los poli(alcoholes vinílicos) adecuados para usar como polímeros hidroxilados (solos o en combinación) de la presente invención pueden caracterizarse mediante la siguiente fórmula general:



Estructura IV

cada R se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₄; acilo C₁-C₄; y: $x / x + y + z = 0,5-1,0$.

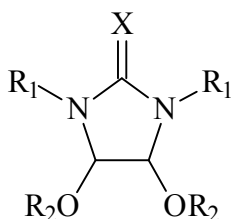
Sistema de reticulación.

- 45 La expresión "sistema de reticulación" en la presente memoria significa un sistema de reticulación que comprende un agente de reticulación y de forma opcional un facilitador de la reticulación en donde una composición de polímero fundido dentro de la cual está presente el sistema de reticulación presenta un cambio de viscosidad de cizallamiento normalizado de menos de 1,3 veces después de 70 minutos y/o un cambio de viscosidad de cizallamiento normalizado de menos de 2 veces después de 130 minutos, según el método de ensayo del cambio de viscosidad de cizallamiento descrito en la presente memoria. Los agentes de reticulación y/o los sistemas de reticulación que no satisfacen este método de ensayo no están dentro del ámbito de la presente invención.

El nivel y/o tipo de agente de reticulación, el nivel y/o tipo de facilitador de la reticulación, si existe, y el tipo de facilitador de la reticulación, si existe, dentro del sistema de reticulación de la presente invención son factores que pueden afectar a si el sistema de reticulación es inaceptable de acuerdo con el método de ensayo del cambio de viscosidad de cizallamiento y/o si proporciona una reticulación aceptable de un polímero hidroxilado de acuerdo con el método de ensayo de la resistencia a la tracción total en húmedo inicial.

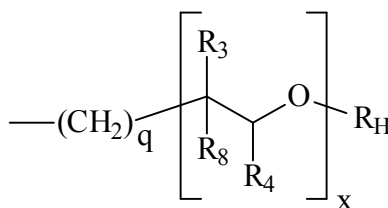
5 Ejemplos no limitativos de agentes de reticulación adecuados incluyen los compuestos resultantes de aductos cíclicos, sustituidos con alquilo o no sustituidos, de glioxal con ureas (estructura V, X = O), tioureas (estructura V, X = S), guanidinas (estructura V, X = NH, N-alquilo), metilen diamidas (estructura VI) y metilen dicarbamatos (estructura VII) y derivados de los mismos. y mezclas de los mismos.

10 En una realización, el agente de reticulación tiene la siguiente estructura:



Estructura V

en donde X es O o S o NH o N-alquilo, y R₁ y R₂ son, independientemente entre sí,

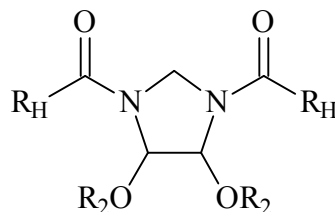


15 en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos. x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos.

20 En una realización, R₃, R₈ y R₄ no son todos alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

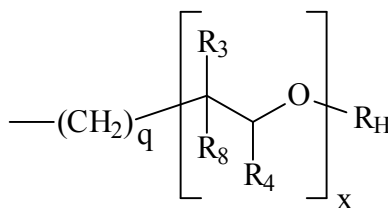
En otra realización, sólo uno de R₃, R₈ y R₄ es alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

En otra realización, el agente de reticulación tiene la siguiente estructura:



Estructura VI

25 en donde R₂ es, independientemente entre sí,

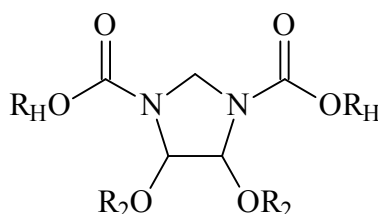


5 en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos. x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos.

En una realización, R₃, R₈ y R₄ no son todos alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

En otra realización, sólo uno de R₃, R₈ y R₄ es alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

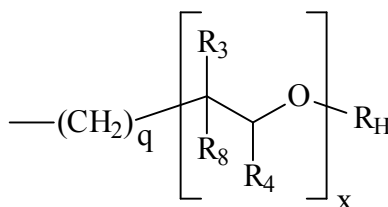
En otra realización, el agente de reticulación tiene la siguiente estructura:



10

Estructura VII

en donde R₂ es, independientemente entre sí,

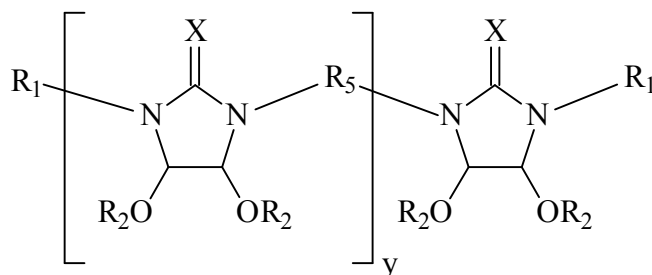


15 en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos.

En una realización, R₃, R₈ y R₄ no son todos alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

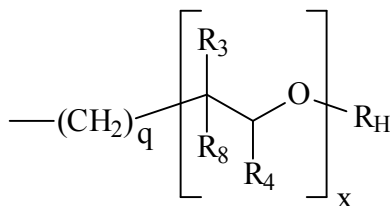
20 En otra realización, sólo uno de R₃, R₈ y R₄ es alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

En otras realizaciones, el agente de reticulación tiene una de las siguientes estructuras (Estructuras VIII, IX y X):

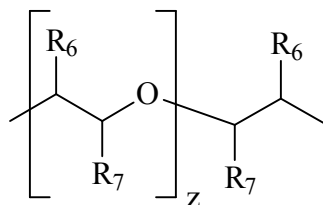


Estructura VIII

en donde X es O o S o NH o N-alquilo, y R₁ y R₂ son, independientemente entre sí,



- 5 en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y es 1-50; - R₅ se selecciona independientemente del grupo que consiste en: -(CH₂)_n- en donde n es 1-12, -(CH₂CH(OH)CH₂)-,

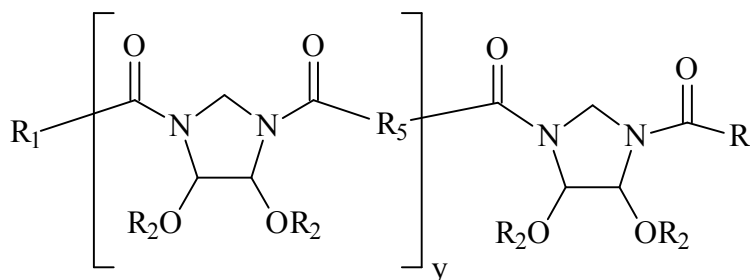


- 10 en donde R₆ y R₇ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y mezclas de los mismos, en donde R₆ y R₇ no pueden ambos ser alquilo C₁-C₄ dentro de una única unidad; y z es 1-100.

En una realización, R₃, R₈ y R₄ no son todos alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

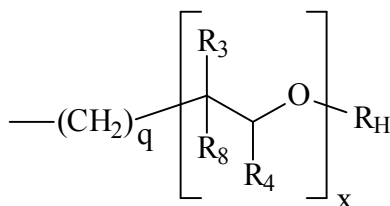
En otra realización, sólo uno de R₃, R₈ y R₄ es alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

- 15 El agente de reticulación puede tener la siguiente estructura:



Estructura IX

en donde R₁ y R₂ son, independientemente entre sí,

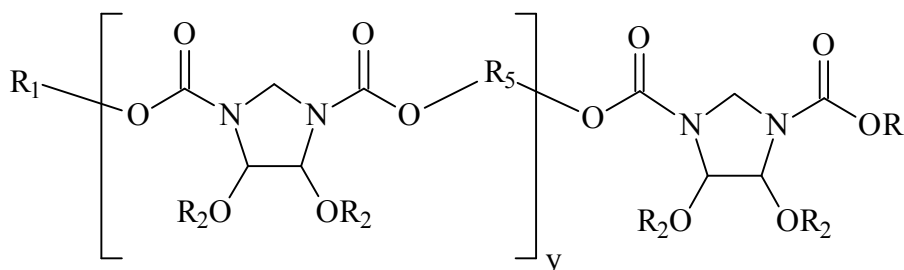


- 20 en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 1-100; y es 1-50; R₅ es independientemente -(CH₂)_n- en donde n es 1-12.

En una realización, R₃, R₈ y R₄ no son todos alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

En otra realización, sólo uno de R₃, R₈ y R₄ es alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

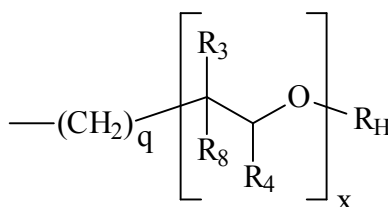
En otra realización, el agente de reticulación tiene la siguiente estructura:



5

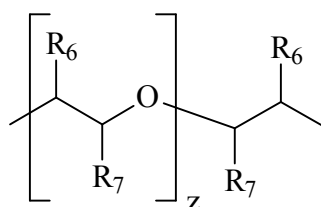
Estructura X

en donde R₁ y R₂ son, independientemente entre sí,



10

en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 1-100; y es 1-50; R₅ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: -(CH₂)_n- en donde n es 1-12, -(CH₂CH(OH)CH₂)-,



15

en donde R₆ y R₇ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y mezclas de los mismos, en donde R₆ y R₇ no pueden ambos ser alquilo C₁-C₄ dentro de una única unidad; y z es 1-100.

En una realización, R₃, R₈ y R₄ no son todos alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

En otra realización, sólo uno de R₃, R₈ y R₄ es alquilo C₁-C₄ en una única unidad.

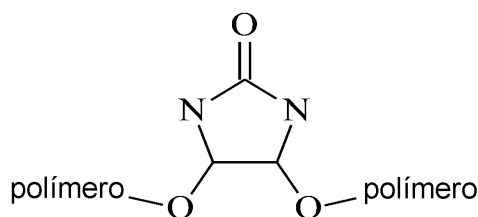
20

En una realización, el agente de reticulación comprende una imidazolidinona (estructura V, X=O) donde R₂ = H, Me, Et, Pr, Bu, (CH₂CH₂O)_pH, (CH₂CH(CH₃)O)_pH, (CH(CH₃)CH₂O)_pH donde p es 0-100 y R₁ = metilo. Se discute a continuación un agente reticulante comercial; especialmente, Fixapret NF de BASF, tiene R₁ = metilo, R₂ = H.

En otra realización, el agente reticulante comprende una imidazolidinona (Estructura V, X=O) donde R₂= H, Me, Et, Pr, Bu y R₁= H. Dihidroxietilenurea (DHEU) comprende una imidazolidinona (Estructura V, X=O) donde ambas R₁ y R₂ son H. DHEU se puede sintetizar según el procedimiento de la patente EP-0 294 007 A1.

25

Sin pretender imponer ninguna teoría, el sistema de reticulación actúa uniendo cadenas de polímero hidroxilado a través de enlaces amida como se muestra en la siguiente estructura. Después de la reticulación el reticulante forma parte de la estructura polimérica.



El experto en la técnica comprenderá que en todas las fórmulas anteriores los carbonos a los que está unido el resto OR₂ también están unidos a un H, no mostrado en las estructuras por razones de simplificación.

- 5 Ejemplos no limitativos de agentes de reticulación comerciales que no forman parte de la invención porque son inaceptables de acuerdo con el método de ensayo del cambio de viscosidad de cizallamiento y/o el método de ensayo de la resistencia a la tracción total en húmedo inicial, descritos en la presente memoria, incluyen Permafresh EFC (comercializado por OMNOVA Solutions, Inc), Fixapret ECO (comercializado por BASF) y Parez 490 (comercializado por Bayer Corporation).

Plastificantes externos

- 10 En la presente memoria, un “plastificante externo” es cualquier material que facilita la conversión de un polímero hidroxilado materia prima en un polímero hidroxilado procesado en fundido sin quedar injertado en el polímero hidroxilado procesado en fundido y/o quedar unido al polímero hidroxilado procesado en fundido.

15 Un plastificante externo se puede usar en la presente invención para desestructurar un polímero hidroxilado y permitir que el polímero hidroxilado fluya, es decir, crear una composición de polímero fundido que comprende el polímero hidroxilado. El mismo plastificante externo se puede usar para aumentar la procesabilidad en estado fundido o se pueden utilizar dos plastificantes externos independientes. Los plastificantes externos también pueden mejorar la flexibilidad de los productos finales, hecho que se cree que se debe a la reducción de la temperatura de transición vítrea de la composición de polímero fundido por el plastificante externo. El plastificante externo deberá ser sustancialmente compatible con el polímero hidroxilado de la presente invención de forma que los plastificantes externos pueden modificar eficazmente las propiedades de la composición de polímero fundido. Según se usa en la presente memoria, la expresión “sustancialmente compatible” significa que cuando se calienta a una temperatura por encima de la temperatura de ablandamiento y/o de fusión de la composición de polímero fundido, el plastificante externo puede formar una mezcla sustancialmente homogénea con el polímero hidroxilado.

- 20 El plastificante externo, de forma típica, tiene un peso molecular promedio en peso inferior a aproximadamente 100.000 g/mol.

25 Los ejemplos no limitativos de los plastificantes externos útiles incluyen agua, azúcares tales como glucosa, sacarosa, fructosa, rafinosa, maltodextrosa, galactosa, xilosa, maltosa, lactosa, manosa, eritrosa, glicerol, oligoglicerol y pentaeritritol; alcoholes de azúcares tales como eritritol, xilitol, malitol, manitol y sorbitol; polioles tales como etilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butileno glicol, hexano triol, trietanolamina, dimetilamino etanol, glucósidos de glicol, y similares, y polímeros de los mismos; y mezclas de los mismos.

30 También útiles en la presente invención como plastificantes externos son los poloxómeros (copolímeros de bloque de polioxietileno /polioxipropileno) y poloxaminas (copolímeros de bloque de polioxietileno/polioxipropileno de etilendiamina). Poloxámeros y poloxaminas adecuados son comercializados como Pluronic® and Tetronic® de BASF Corp., Parsippany, NJ, y Synperonic® de ICI Chemicals, Wilmington, DE.

- 35 También adecuados para su uso en la presente invención son los compuestos orgánicos formadores de enlaces de hidrógeno que no tienen grupos hidroxilo, incluyendo urea y derivados; anhídridos de alcoholes azucarados como por ejemplo sorbitán; proteínas animales tales como gelatina; proteínas vegetales tales como proteína de girasol, proteínas de soja, proteínas de semilla de algodón; y mezclas de los mismos.

40 También adecuados para usar como plastificantes externos son ácidos alifáticos poliméricos tales como ácido acrílico polietilenado, ácido maleico polietilenado, ácido acrílico polibutadienado, ácido maleico polibutadienado, ácido acrílico polipropilenado, ácido maleico polipropilenado, y otros ácidos de base hidrocarburo. Son especialmente útiles los ácidos poliacrílicos, copolímeros de ácido poliacrílico-maleico y ácidos polimaleicos, que se pueden neutralizar con trietanolamina hasta diferentes grados de neutralización.

Todos los plastificantes externos se pueden usar solos o junto con otros plastificantes externos.

- 45 *Polímero termoplástico insoluble en agua*

“Polímero termoplástico insoluble en agua” incluye polímeros que, por la influencia de temperaturas elevadas, la presión y/o plastificantes externos, pueden ablandarse hasta un punto en el que pasan a un estado fluido, y en este estado pueden conformarse según se desee.

Las temperaturas de fusión adecuadas para los polímeros termoplásticos insolubles en agua son de aproximadamente 80° a aproximadamente 180 °C y/o de aproximadamente 90° a aproximadamente 150 °C. Los polímeros termoplásticos con una temperatura de fusión superior a 190 °C se pueden utilizar si se utilizan plastificantes o diluyentes para disminuir la temperatura de fusión observada. En un aspecto de la presente invención, se puede desear utilizar un polímero termoplástico que tenga una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C. Los polímeros que tienen esta baja temperatura de transición vítrea incluyen polipropileno, polietileno, etileno ácido acrílico, y otros.

Los polímeros termoplásticos insolubles en agua incluyen polipropileno, polietileno, poliamidas, ácido etilenoacrílico, copolímeros de poliolefina ácido carboxílico, poliésteres, y combinaciones de los mismos.

El peso molecular del polímero termoplástico insoluble en agua puede ser suficiente lo suficientemente elevado para permitir el enredado entre las moléculas de polímero y también lo suficientemente bajo para que se puedan solidificar rápidamente. Para una solidificación rápida, el polímero termoplástico insoluble en agua puede tener un peso molecular promedio en peso inferior a 500.000 g/mol y/o de aproximadamente 5000 g/mol a aproximadamente 400.000 g/mol y/o de aproximadamente 5000 g/mol a aproximadamente 300.000 g/mol y/o de aproximadamente 10.000 g/mol a aproximadamente 200.000 g/mol.

De forma típica, cuando está presente en las composiciones de polímero fundido y/o estructuras poliméricas de la presente invención, los polímeros termoplásticos insolubles en agua están presentes en una cantidad de aproximadamente 1% a aproximadamente 99% y/o de aproximadamente 10% a aproximadamente 80% y/o de aproximadamente 30% a aproximadamente 70% y/o de aproximadamente 40% a aproximadamente 60%, en peso de la composición de polímero fundido y/o estructura polimérica.

Métodos de ensayo de la presente invención

Método A. Método de ensayo del cambio de viscosidad de cizallamiento

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

El cambio de viscosidad de cizallamiento normalizado puede ser inferior a 1,2 veces después de 70 minutos y/o inferior a 1,7 veces después de 130 minutos y/o inferior a 1,1 veces después de 70 minutos y/o inferior a 1,4 veces después de 130 minutos.

Los ejemplos no limitativos de sistemas de reticulación añadidos a una composición de polímero fundido que comprende aproximadamente 55% de almidón hidroxietilado engrosado al ácido (Ethylex 2025 comercializado por A.E. Staley) y el resto de agua preparado según la presente invención, medido por este método de ensayo incluyen los siguientes (las concentraciones de agente reticulante y de agente facilitador se han calculado como un % del peso del almidón basado en su forma ácida):

Agente	Nivel de Agente	Facilitador	Nivel de facilitador	Norm. Cambio (10 min)	Norm. Cambio (70 min.)	Norm. Cambio (130 min.)
DHEU	2,5%	Glicolato de amonio	1,00%	1	1,07	-
DHEU	2,5%	Lactato de amonio	5,00%	1	0,96	1,03
DHEU	2,06%	Ácido cítrico	0,40%	1	1,15	1,58
DHEU	2,5%	Ácido glicólico	1,00%	1	CNR	-
Perma-fresh EFC	2,13%	Ácido cítrico	0,62%	1	1,73	CNR

* CNR significa que la composición de polímero no se pudo emplear debido a su estado “sólido”.

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

Se usa un modulómetro electrónico (Thwing-Albert EJA Materials Tester, Thwing-Albert Instrument Co., 10960 Dutton Rd., Philadelphia, Pa., 19154) y se hace funcionar a una velocidad de cruceta de aproximadamente 10,16 cm (4,0 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, 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:

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

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

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

Si la resistencia a la tracción total en húmedo inicial de una estructura polimérica que comprende un sistema de reticulación de la presente invención es al menos 0,012 N/cm (1,18 g/cm (3 g/pulg)) y/o al menos 0,015 N/cm (1,57 g/cm (4 g/pulg)) y/o al menos 0,019 N/cm (1,97 g/cm (5 g/pulg)), entonces el sistema de reticulación es aceptable y está dentro del ámbito de la presente invención. La resistencia a la tracción en húmedo total inicial es inferior o igual a aproximadamente 0,23 N/cm (23,62 g/cm (60 g/pulg)) y/o inferior o igual a aproximadamente 0,21 N/cm (21,65 g/cm (55 g/pulg)) y/o inferior o igual a aproximadamente 0,19 N/cm (19,69 g/cm (50 g/pulg)).

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

La viscosidad de cizallamiento de una composición de polímero fundido que comprende un sistema de reticulación se mide usando un reómetro capilar Goettfert Rheograph 6000, fabricado por Goettfert USA, de Rock Hill SC, EE. UU. Las mediciones se realizan utilizando una matriz capilar que tiene un diámetro D de 1,0 mm y una longitud L de 30 mm (es decir, L/D = 30). La matriz se conecta al extremo inferior del cilindro de 20 mm del reómetro, que se mantiene a una temperatura de ensayo de la matriz de 75 °C. Una muestra precalentada a la temperatura de ensayo de la matriz de 60 g de la composición de polímero fundido se introduce en la sección del cilindro del reómetro. Se elimina de la muestra cualquier aire atrapado. Se empuja la muestra desde el cilindro a través de la matriz capilar a una serie de velocidades elegidas de entre 1000 y 10.000 segundos⁻¹. La viscosidad aparente bajo esfuerzo de cizalla puede ser calculada con el software del reómetro a partir de la caída de presión que sufre la muestra cuando esta pasa desde el cilindro a través de la matriz capilar y el caudal de la muestra a través de la matriz capilar. El log

(viscosidad aparente bajo esfuerzo de cizalla) puede ser representado frente al log (velocidad de cizallamiento) y la gráfica puede ser ajustada mediante la ley de potencia según la fórmula

- 5 $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$, en donde **K** es la constante de viscosidad del material, **n** es el índice de dilución del material y es la velocidad de cizallamiento. La viscosidad aparente bajo esfuerzo de cizalla mencionada de la composición de la presente invención se calcula mediante interpolación a una velocidad de cizallamiento de 3000 s⁻¹ utilizando la relación de la ley de potencia.

Método D. Contenido en agua de una composición de polímero fundido

- 10 Una muestra pesada de una composición de polímero fundido (4-10 g) se coloca en un horno de convección a 120 °C durante 8 horas. La muestra se vuelve a pesar tras sacarla del horno. El % pérdida de peso se registra como el contenido en agua del fundido.

Método E. pH de la composición de polímero fundido

El pH de una composición de polímero fundido se determina añadiendo 25 ml de la composición de polímero fundido a 100 ml de agua desionizada, agitando con una espátula durante 1 min y midiendo el pH.

Método F. Peso molecular promedio en peso

- 15 El peso molecular promedio en peso (Pm) de un material, tal como un polímero hidroxilado se determina por cromatografía de filtración en gel (GPC) usando una columna de lecho mixto. Se utiliza una cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) que tiene los siguientes componentes: Bomba Millenium®, Modelo 600E, controlador del sistema y programa controlador Versión 3,2, Automuestreador Modelo 717 Plus y calentador de columna CHM-009246, todos fabricados de Waters Corporation de Milford, MA, EE. UU. La columna es una columna PL gel 20 µm Mixta A (peso molecular del gel comprendido de 1000 g/mol a 40.000.000 g/mol) con una longitud de 600 mm y un diámetro interno de 7,5 mm y el guardacolumna es una PL gel 20 µm, 50 mm longitud, 7,5 mm ID. La temperatura de la columna es 55 °C y el volumen de inyección es 200 µl. El detector es un sistema óptico potenciado DAWN® (EOS) incluido Astra® software, Versión 4.73.04 del programa informático de detección, fabricado por Wyatt Technology de Santa Barbara, CA, EE. UU, detector por dispersión de luz láser con celda K5 y láser de 690 nm. La ganancia en los detectores impares se fijó en 101. La ganancia en los detectores pares se fijó en 20,9. Refractómetro diferencial Optilab® de Wyatt Technology fijado en 50 °C. La ganancia se fijó en 10. La fase móvil es dimetil sulfóxido calidad HPLC con LiBr al 0,1% p/v y el caudal de la fase móvil es 1 ml/min, isocrático. El tiempo de ejecución es 30 minutos.

- 30 Se preparó una muestra disolviendo el material en la fase móvil nominalmente a 3 mg de material/ 1 ml de la fase móvil. La muestra se tapa y después se agita durante aproximadamente 5 minutos utilizando un agitador magnético. A continuación, la muestra se introdujo en un horno de convección a 85 °C durante 60 minutos. A continuación, la muestra se dejó enfriar sin perturbarla hasta temperatura ambiente. A continuación, la muestra se filtró a través de una membrana de 5 µm de nylon de tipo Spartan-25, fabricada por Schleicher & Schuell, de Keene, NH, EE. UU., en un vial automuestreador de 5 mililitros (ml) usando una jeringa de 5 ml.

- 35 Para cada serie de muestras medidas (3 o más muestras de un material), se inyectó un blanco de disolvente en la columna. A continuación se prepara una muestra control de manera similar a lo especificado para las muestras descritas anteriormente. La muestra control comprende 2 mg/ml de pululano (Polymer Laboratories) que tiene un peso molecular promedio en peso de 47,300 g/mol. La muestra control se analiza antes de analizar cada conjunto de muestras. Los ensayos de la muestra de blanco, muestra de control y muestras de material de ensayo se analizan por duplicado. El análisis final es un análisis de la muestra de blanco. El detector de dispersión de luz y el refractómetro diferencial se ejecutan según el “Dawn EOS Light Scattering Instrument Hardware Manual” y el “Optilab® DSP Interferometric Refractometer Hardware Manual”, ambos elaborados por Wyatt Technology Corp., de Santa Barbara, CA, EE. UU., y ambos incorporados como referencia en la presente memoria.

- 45 El peso molecular promedio en peso de la muestra se calcula utilizando el programa informático del detector. Se utiliza un valor dn/dc (cambio diferencial del índice de refracción con respecto a la concentración) de 0,066. Se corrigen las líneas de base para los detectores de luz láser y el detector de índice de refracción para eliminar las contribuciones de la corriente oscura del detector y la dispersión del disolvente. Si la señal del detector de luz láser está saturada o muestra un ruido excesivo, no se utiliza para el cálculo de la masa molecular. Las regiones de identificación del peso molecular se seleccionan de manera que tanto la señal para el detector a 90° para la dispersión de luz láser como el índice de refracción sean 3 veces mayores que sus respectivos niveles de ruido de línea de base. De forma típica el lado de peso molecular elevado del cromatograma está limitado por la señal del índice de refracción y el lado de peso molecular bajo está limitado por la señal de la luz láser.

- 55 El peso molecular promedio en peso puede ser calculado utilizando una “gráfica Zimm de primer orden” según se define en el software del detector. Si el peso molecular promedio en peso de la muestra es mayor que 1.000.000 g/mol, se calculan las gráficas Zimm de primer y segundo orden y se utiliza el resultado con el mínimo error a partir de una recta de regresión para calcular la masa molecular. El peso molecular promedio en peso registrado es la media de los dos ciclos de la muestra de ensayo de material.

Método G. Humedad relativa

La humedad relativa se mide utilizando mediciones de temperaturas de bulbo húmedo y de bulbo seco y un diagrama psicométrico asociado. Las mediciones de temperatura de bulbo húmedo se realizan colocando un calcetín de algodón alrededor del bulbo de un termómetro. A continuación el termómetro, cubierto con el calcetín de algodón, se coloca en agua caliente hasta que la temperatura del agua sea superior a una temperatura de bulbo húmedo anticipada, más en particular, superior a aproximadamente 82 °C (aproximadamente 180 °F). El termómetro se coloca en la corriente de aire de atenuación, a aproximadamente 3 milímetros (aproximadamente 1/8 pulgadas) de las puntas de las boquillas de extrusión. La temperatura inicialmente descenderá a medida que el agua se evapora del calcetín. Después la temperatura se mantendrá a la temperatura de bulbo húmedo y luego comenzará a subir cuando el calcetín pierda su agua restante. La temperatura de meseta es la temperatura de bulbo húmedo. Si la temperatura no baja, entonces el agua se calienta a una temperatura superior. La temperatura de bulbo seco se mide utilizando un termopar tipo J de 1,6 mm de diámetro colocado a aproximadamente 3 mm corriente abajo de la punta de la boquilla de extrusión.

Utilizando un diagrama psicométrico de presiones atmosféricas convencional o un programa Excel como, por ejemplo, “MoistAirTab” fabricado por ChemicalLogic Corporation, se determina la humedad relativa. La humedad relativa puede ser leída en el diagrama utilizando la temperatura de bulbo húmedo y la temperatura de bulbo seco.

Método H. Velocidad del aire

Se utiliza un tubo de Pitot convencional para medir la velocidad del aire. El tubo de Pitot se dirige a la corriente de aire y se obtiene una lectura de presión dinámica en un indicador de presión asociado. Para generar una velocidad del aire se utiliza la lectura de presión dinámica más una lectura de temperatura de bulbo seco con las fórmulas convencionales. Para las mediciones de velocidad se conecta un tubo de Pitot de 1,24 mm (0,049 pulgadas), fabricado por United Sensor Company de Amherst, NH, EE. UU., a un indicador de presión diferencial digital (manómetro) manual.

Método I. Medida del gramaje

El gramaje de cada estructura polimérica en forma de estructura fibrosa se mide antes de secar o del ensayo de tracción en húmedo. Se lleva a cabo cortando en primer lugar la estructura polimérica con un cortador de tiras de 2,54 cm (una pulgada) (JDC Precision Sample Cutter, Thwing-Albert Instrument Company, Mode n.º JDC 1-10), produciendo de manera precisa por este medio una tira de muestra de 2,54 cm (1 pulgada) de anchura. La longitud de la tira cortada depende del ensayo, y se mide con precisión de +/- 0,05 cm. La masa de cada tira se mide a continuación usando una balanza con precisión de 0,0001 gramo. El gramaje se calcula como se indica a continuación:

$$\text{Gramaje (gramos/metro}^2\text{)} = \text{masa (g)} / (\text{longitud (cm)} * 2,54 \text{ cm} / 10000 \text{ (m}^2\text{/cm}^2\text{)})$$

Método J. Diámetros de la fibra

Una estructura polimérica que comprende fibras con un peso base adecuado (aproximadamente de 5 a 20 gramos/metro cuadrado) se corta en forma rectangular, aproximadamente de 20 mm por 35 mm. La muestra después se recubre con una cámara de deposición SEM (EMS Inc, PA, EE. UU.) con oro para hacer que las fibras sean relativamente opacas. El espesor típico de recubrimiento está entre 50 y 250 nm. La muestra es después montada entre dos portaobjetos de microscopio convencionales que 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 µm/pixel. En el histograma de intensidad las imágenes de forma típica mostrarán una distribución bimodal clara que se corresponde con las fibras y el fondo. Los ajustes de la cámara o los diferentes pesos por unidad de superficie se utilizan para conseguir una distribución bimodal aceptable. De forma típica se toman 10 imágenes por muestra y a continuación se promedian los resultados de estas.

Las imágenes se analizan de modo similar al descrito por B. Pourdeyhi, 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 6.1) 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 pixel es cero o es el radio de la fibra en esa posición. Los píxeles que se encuentran dentro de un radio de la unión entre dos fibras solapadas no son contabilizados si la distancia que representan es menor que el radio de la unión. Los restantes píxeles son después utilizados para calcular un histograma ponderado en longitud de los diámetros de fibra contenidos en la imagen.

Ejemplo 1 – Ejemplo no limitativos de una estructura polimérica derivada de una composición de polímero fundido de la presente invención.

5 Una composición de polímero fundido que comprende almidón Penfilm 162 de Penford Products, Cedar Rapids, Iowa, se preparó según la presente invención. Se añadió agua al mezclador estático para ajustar la concentración de almidón de la composición de polímero fundido a aproximadamente 55%. Se añadieron DHEU y citrato de amonio al mezclador estático para conseguir concentraciones de 6,28% y 0,39% (las concentraciones se calculan como % del peso del almidón), respectivamente.

10 Las fibras se conformaron a partir de la composición de polímero fundido según la presente invención. Las fibras se recogieron de forma tal que las fibras forman una banda fibrosa. La banda fibrosa se introduce a continuación en un horno de convección y se endurece a 150 °C durante 30 minutos. Las bandas endurecidas se caracterizan por su gramaje, tracción en húmedo y diámetro de la fibra según los métodos de ensayos descritos en la presente memoria. Antes del ensayo, las muestras se acondicionaron durante la noche a una humedad relativa de 48% a 50% y en un intervalo de temperatura de 22 °C a 24 °C. La banda endurecida presentó un gramaje de 34,8 g/m², una resistencia a la tracción en húmedo total normalizada inicial de 14,84 g/cm (37,7 g/pulg) y un diámetro de fibra de 10,8 µm.

15

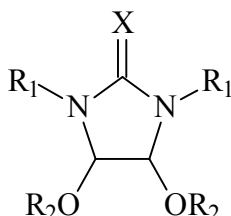
REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero fundido que comprende:
- un polímero hidroxilado, en donde el polímero hidroxilado se selecciona del grupo que consiste en: almidón, derivados de almidón, quitosana, derivados de quitosana, derivados de celulosa, gomas, arabinanos, galactanos y mezclas de los mismos; y
 - un sistema de reticulación que comprende un agente de reticulación que puede reticular el polímero hidroxilado, en donde el agente de reticulación comprende una imidazolidinona.

en donde la composición tiene una viscosidad de cizallamiento de 1 Pascal-Segundos a 25 Pascal-Segundos medida según el método de ensayo de medición de la viscosidad de cizallamiento de una composición de polímero fundido descrito en la presente memoria.

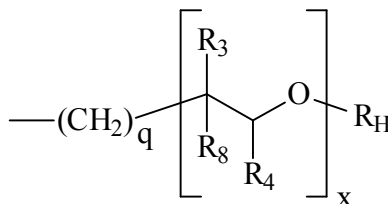
- La composición de polímero fundido según la reivindicación 1 en donde el polímero hidroxilado tiene un peso molecular promedio en peso de 10.000 g/mol a 40.000.000 g/mol.
- La composición de polímero fundido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el agente de reticulación tiene una estructura seleccionada del grupo que consiste en:

a)



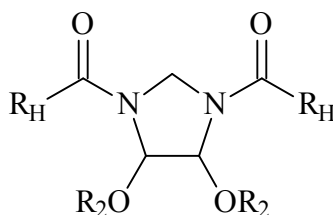
Estructura V

en donde X es O o S o NH o N-alquilo, y R₁ y R₂ son, independientemente entre sí,



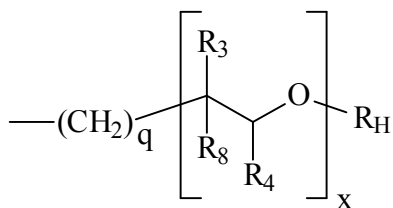
en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos;

b)



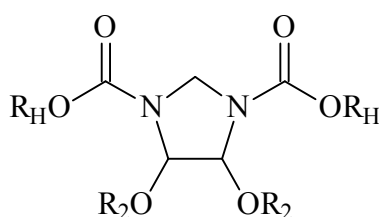
Estructura VI

en donde R₂ es, independientemente entre sí,



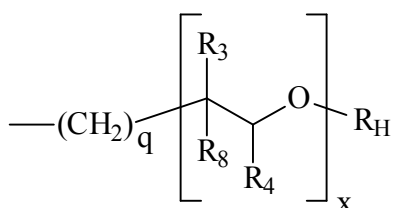
5 en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos;

c)



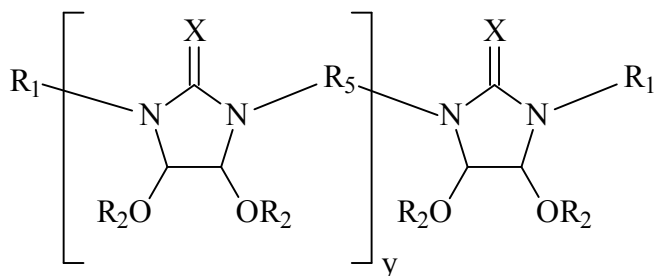
Estructura VII

10 en donde R₂ es, independientemente entre sí,



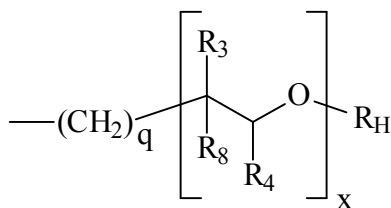
15 en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos;

d)

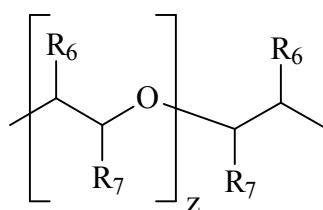


Estructura VIII

20 en donde X es O o S o NH o N-alquilo, y R₁ y R₂ son, independientemente entre sí,

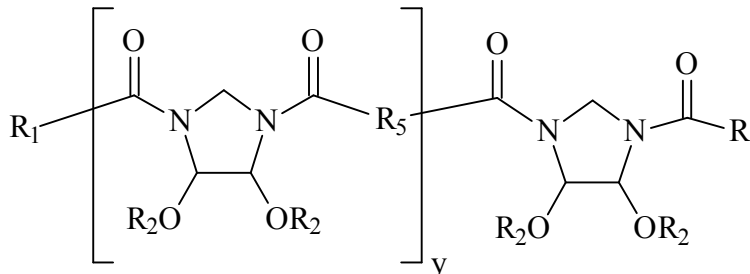


5 en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y es 1-50; R₅ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: -(CH₂)_n- en donde n es 1-12, -(CH₂CH(OH)CH₂)-,



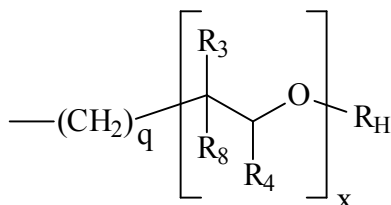
10 en donde R₆ y R₇ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y mezclas de los mismos, en donde R₆ y R₇ no pueden ambos ser alquilo C₁-C₄ dentro de una única unidad; y z es 1-100;

e)



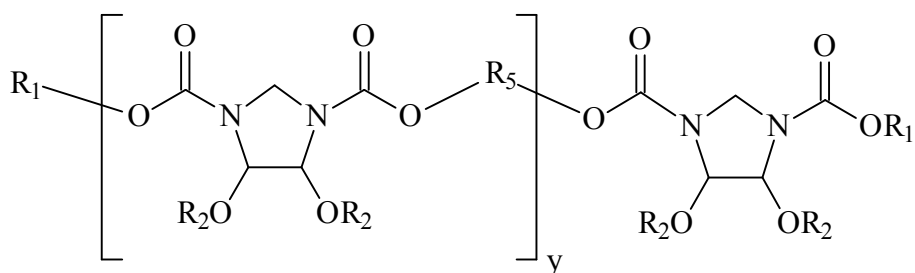
Estructura IX

15 en donde R₁ y R₂ son, independientemente entre sí,



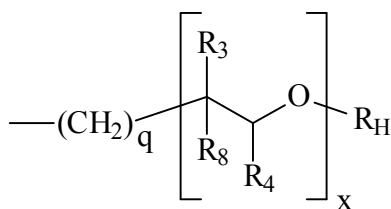
20 en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 1-100; y es 1-50; R₅ es independientemente -(CH₂)_n- en donde n es 1-12;

f)

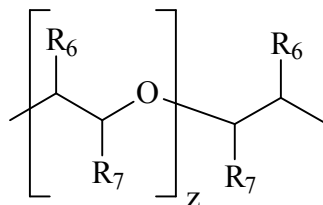


Estructura X

en donde R₁ y R₂ son, independientemente entre sí,



- 5 en donde R₃ y R₈ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, CH₂OH y mezclas de los mismos, R₄ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 0-100; y q es 0-10, R_H se selecciona, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado, y mezclas de los mismos; x es 1-100; y es 1-50; R₅ se selecciona, independientemente entre sí del grupo que
 10 consiste en: -(CH₂)_n- en donde n es 1-12, -(CH₂CH(OH)CH₂)-,



en donde R₆ y R₇ se seleccionan, independientemente entre sí del grupo que consiste en: H, alquilo C₁-C₄ lineal o ramificado y mezclas de los mismos, en donde R₆ y R₇ no pueden ambos ser alquilo C₁-C₄ dentro de una única unidad; y z es 1-100;

- 15 g) y mezclas de los mismos.
4. La composición de polímero fundido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el sistema de reticulación además comprende un facilitador de la reticulación.
 5. La composición de polímero fundido según la reivindicación 4 en donde el facilitador de la reticulación comprende un ácido que tiene un pKa de entre 2 y 6 o una sal del mismo.
 - 20 6. La composición de polímero fundido según la reivindicación 4 en donde el facilitador de la reticulación se selecciona del grupo que consiste en: ácido acético, ácido benzoico, ácido cítrico, ácido fórmico, ácido fosfórico, ácido succínico, ácido glicólico, ácido láctico, ácido maleico, ácido ftálico y sus sales, y mezclas de los mismos.
 - 25 7. La composición de polímero fundido según la reivindicación 5 en donde el ácido comprende un ácido de Bronsted y/o la sal comprende una sal de amonio.
 8. Un método para preparar una composición de polímero fundido que comprende las etapas de:
 - a. proporcionar un polímero hidroxilado procesado en fundido, en donde el polímero hidroxilado se selecciona del grupo que consiste en: almidón, derivados de almidón, quitosana, derivados de quitosana, derivados de celulosa, gomas, arabinanos, galactanos y mezclas de los mismos; y

- b. añadir un sistema de reticulación que comprende un agente de reticulación que puede reticular el polímero hidroxilado procesado en fundido para formar la composición de polímero fundido, en donde el agente de reticulación comprende una imidazolidinona.

5 en donde la composición tiene una viscosidad de cizallamiento de 1 Pascal-Segundos a 25 Pascal-Segundos medida según el método de ensayo de medición de la viscosidad de cizallamiento de una composición de polímero fundido descrito en la presente memoria.

- 9. Uso de la composición de polímero fundido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como una estructura polimérica.

- 10. Uso de la estructura polimérica según la reivindicación 9 en un producto higiénico de papel tisú de una o varias capas que presenta una resistencia a la tracción en húmedo total inicial de al menos 1,18 g/cm.

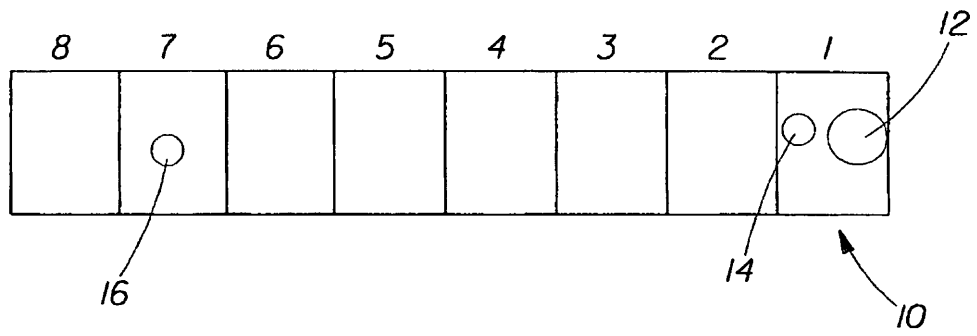


Fig. 1A

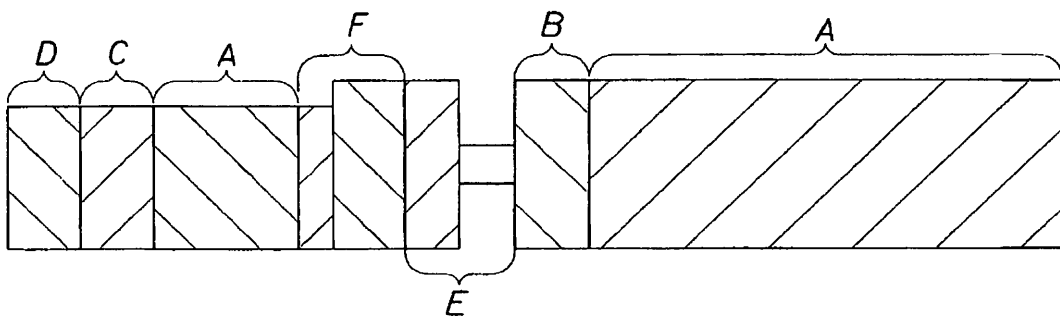


Fig. 1B

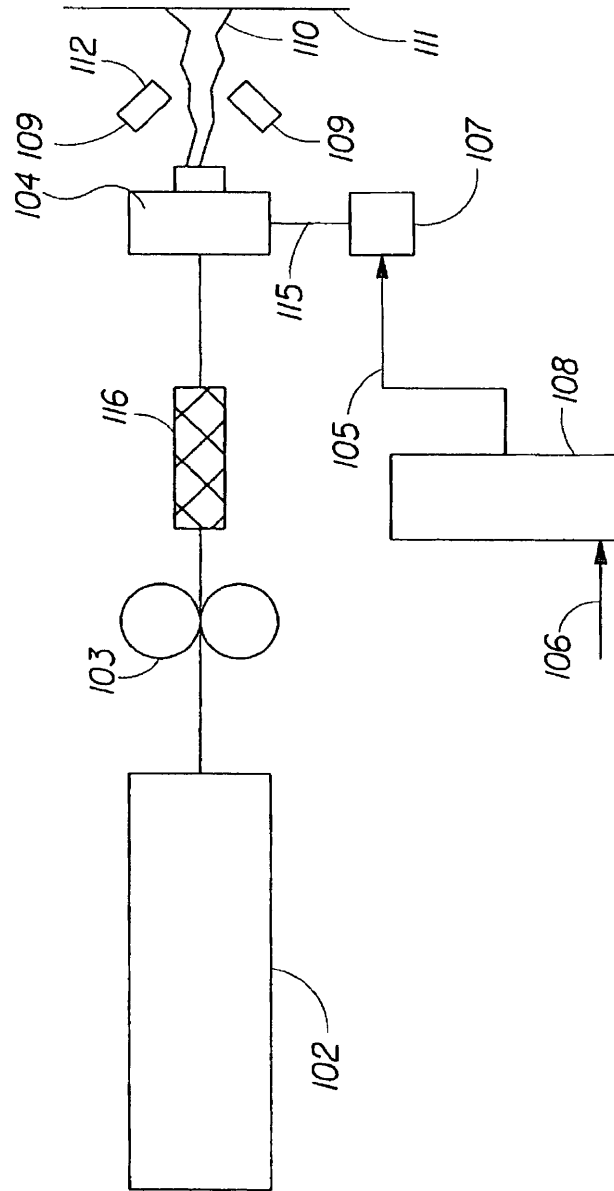


Fig. 2

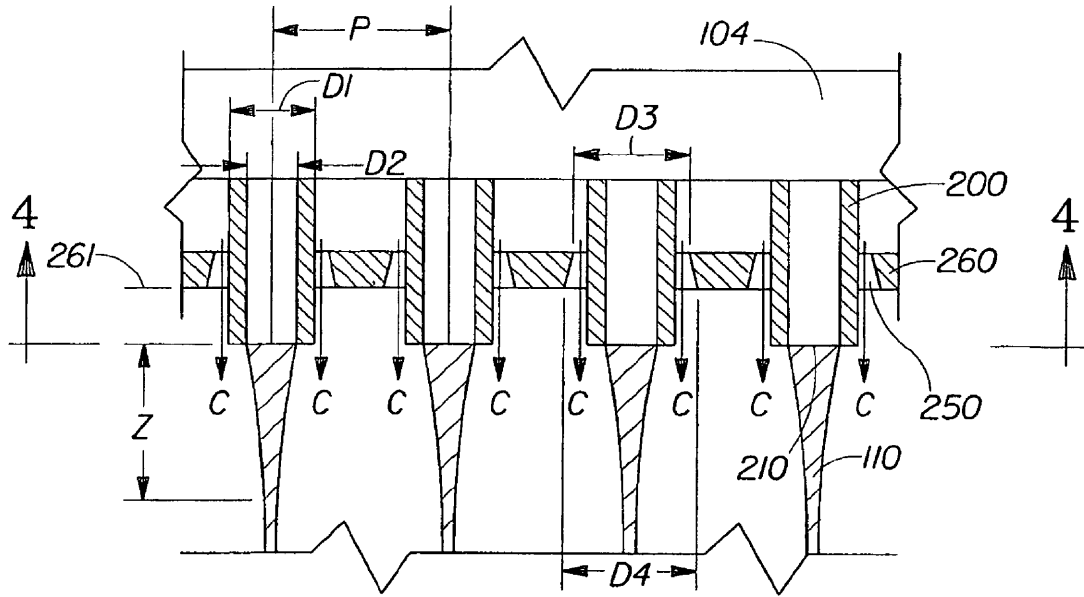


Fig. 3

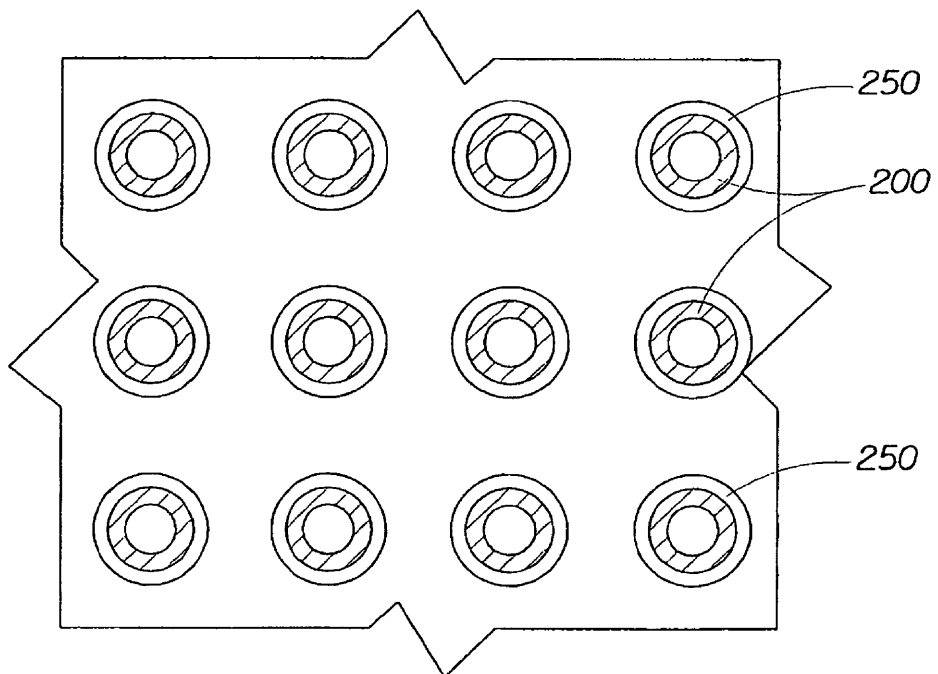


Fig. 4

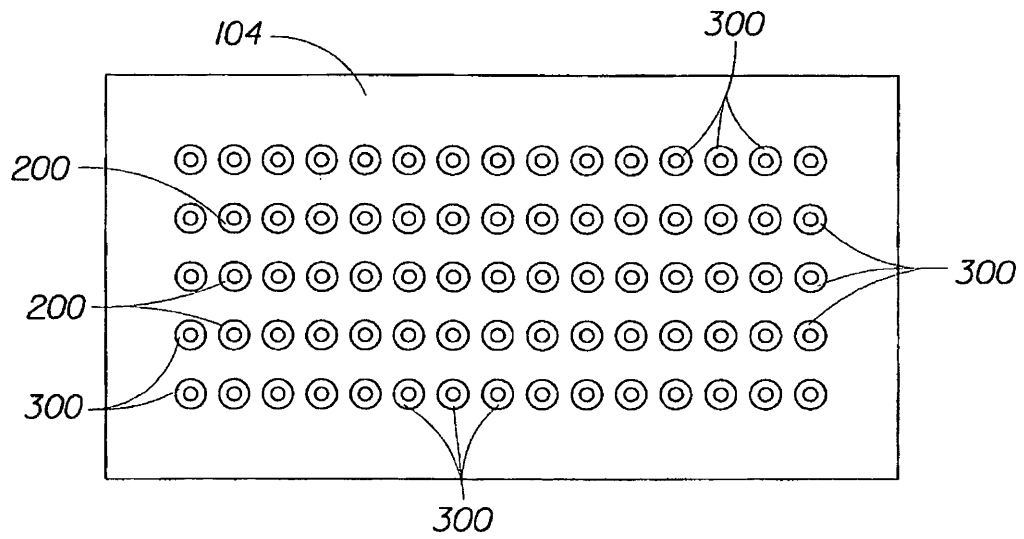


Fig. 5