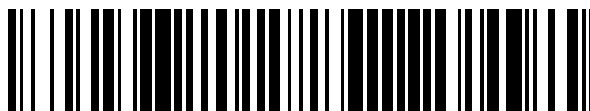


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 521 067**

51 Int. Cl.:

**D21C 9/16** (2006.01)

**D21H 11/16** (2006.01)

**A61F 13/15** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.05.2006 E 12002877 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 2527531**

54 Título: **Materiales lignocelulósicos y productos hechos a partir de los mismos**

30 Prioridad:

**02.05.2005 US 676828 P**

**19.01.2006 US 760073 P**

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

**12.11.2014**

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL PAPER COMPANY (100.0%)**  
**400 Atlantic Street**  
**Stamford, CT 06921, US**

72 Inventor/es:

**TAN, ZHENG;**  
**LORENZONI, DAMARIS;**  
**GOYAL, GOPAL y**  
**YANG, SEN**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 521 067 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Materiales lignocelulósicos y productos hechos a partir de los mismos

**Solicitud(es) relacionada(s)**

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

**Antecedentes de la invención**

- 10 Se han usado pastas de celulosa en una variedad de productos absorbentes médicos o para el cuidado personal, por ejemplo, pasta fluff para pañales o artículos para incontinencia. Un asunto importante de estas aplicaciones es el olor producido por los fluidos corporales. En el caso de la pasta fluff de pañales, el problema principal es el olor a amoníaco de la orina. Para otras aplicaciones, el problema del mal olor puede estar causado por otras sustancias que contienen nitrógeno o que contienen azufre.

En la bibliografía se encuentra que se ha usado una variedad de aditivos para absorber olores. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. nº 6765042 y 6852904, y solicitud de patente de EE.UU. nº 00268281A1.

**Resumen de la invención**

- 15 Un aspecto de esta invención se refiere a un procedimiento que comprende tratar un material lignocelulósico, preferiblemente en forma fibrosa o de partículas y más preferiblemente una pasta de madera dura, de madera blanda o una combinación de las mismas, en presencia de un catalizador de metal de transición con un agente oxidante seleccionado del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, hipoclorito, dióxido de cloro, ácido hipocloroso y cualquier combinación de los mismos, para formar un material lignocelulósico tratado que tiene una viscosidad igual o menor que aproximadamente 17 cps y que tiene preferiblemente grupos funcionales reductores seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído tales como hemiacetales, que predominan en la posición C1. Como se usa en la presente memoria, la expresión "material lignocelulósico" significa un material polimérico u oligomérico orgánico que tiene unidades de hidrato de carbono sustituido o no sustituido (tal como glucosa, manosa, xilosa, arabinosa, galactosa y similares), como por ejemplo celulosa, hemicelulosa y polisacáridos. Como se usa en la presente memoria, el término "predomina" significa más de 50% basado en el peso total de grupos funcionales reductores. En las realizaciones preferidas de la invención, el material lignocelulósico tratado preferiblemente tiene un índice de cobre mayor de aproximadamente 0,5 y/o un contenido de carboxilo mayor de aproximadamente 3,5 meq/100 g.

- 30 Otro aspecto de la invención se refiere a un material lignocelulósico tratado que tiene una viscosidad igual o menor que aproximadamente 17 cps. El material preferiblemente tiene grupos terminales reductores seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído tales como hemiacetales que predominan en la posición C1, es decir, al menos aproximadamente 50% basado en el número total de grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído contenidos en el material lignocelulósico tratado. La cantidad de grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído en la posición C1 preferiblemente es mayor que aproximadamente 75%, más preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 80% y lo más preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 90% basado en la cantidad total de grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído contenidos en el material lignocelulósico tratado. En la realización de elección, la cantidad de grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído que están en la posición C1 es igual a aproximadamente 95%. En las realizaciones preferidas de la invención, el material lignocelulósico tratado preferiblemente tiene un índice de cobre mayor de aproximadamente 4 y/o un contenido de carboxilos mayor de aproximadamente 4,5 meq/100 g.

- 45 Los materiales lignocelulósicos tratados de esta invención, presentan una o más propiedades beneficiosas. Por ejemplo, los materiales pueden presentar propiedades de control de olor. Sin querer estar ligados por ninguna teoría, se cree que algunos materiales controlan el olor mediante la formación de complejos con materiales olorosos, tales como por ejemplo el amoníaco de la orina y/o inhibiendo el crecimiento de bacterias que convierten la urea en amoníaco. Las características de control de olor de estos materiales lignocelulósicos, en especial pasta, los hace especialmente útiles en la construcción de artículos de higiene personal absorbentes tales como pañales, artículos de higiene femenina, productos para la incontinencia de adultos y similares, con o sin SAP. Algunas realizaciones del material lignocelulósico tratado de esta invención presentan buenas propiedades de resistencia en húmedo y/o drenaje. Algunas otras realizaciones de la invención donde el material lignocelulósico es pasta sorprendentemente todavía mantienen la mayor parte de las propiedades mecánicas del papel sin cambiar comparado con la pasta no tratada, excepto con la posible excepción de la resistencia al rasgado.

Otro aspecto más de esta invención se refiere a un artículo para la higiene personal para absorber fluidos, comprendiendo el artículo:

- 55 al menos una capa de lámina superior permeable a fluidos y al menos una capa de lámina posterior sustancialmente impermeable a fluidos; y

un material de subcapa absorbente interpuesto entre la capa de lámina superior y la capa de lámina posterior, comprendiendo el material de la subcapa el material lignocelulósico tratado de esta invención.

Otro aspecto más de esta invención, se refiere a un método para hacer un material compuesto absorbente útil para artículos de higiene personal, que comprende:

5 desfibrado en seco del material lignocelulósico tratado de esta invención para formar un material de subcapa absorbente compuesto de pasta de madera tratada de tipo fluff;

proporcionar al menos una capa de lámina superior permeable a fluidos y al menos una capa de lámina posterior sustancialmente impermeable a fluidos; y

interponer el material de subcapa entre la capa de lámina superior y la capa de lámina posterior.

10 Otro aspecto más de esta invención, se refiere a un procedimiento de fabricación de papel o cartón que comprende las etapas de:

(a) formar una pasta de papel acuosa para la fabricación de papel que comprende pasta que tiene una viscosidad igual o menor que aproximadamente 17 cp y que tiene grupos terminales reductores seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído en las posiciones C6 y C1, pero que predominan en la posición C1;

15 (b) depositar dicha pasta de papel sobre una malla de formación de una máquina de fabricación de papel para formar una hoja continua de papel húmeda; y

(c) secar dicha hoja continua de papel o cartón húmeda para formar un papel o cartón seco.

20 Otro aspecto más de esta invención se refiere a un papel o cartón que comprende pasta que tiene una viscosidad igual o menor que aproximadamente 17 cp y que tiene grupos terminales reductores seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído en las posiciones C6 y C1, pero que predominan en la posición C1.

### Descripción detallada de la invención

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

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

35 El tipo de material lignocelulósico usado en el procedimiento de esta invención no es crítico y se puede usar cualquiera de dichos materiales. Por ejemplo, los materiales lignocelulósicos útiles incluyen los derivados de fuentes conocidas de dichos materiales tales como por ejemplo plantas. Son ejemplo de materiales lignocelulósicos útiles polisacáridos tales como almidones. Los almidones útiles para la práctica de esta invención son hidratos de carbono naturales sintetizados en el maíz, tapioca, patata y otras plantas, por polimerización de unidades dextrosa. Todos dichos almidones y formas modificadas de los mismos tales como acetatos de almidón, ésteres de almidón, éteres de almidón, fosfatos de almidón, xantatos de almidón, almidones aniónicos, almidones catiónicos y similares, que se pueden obtener haciendo reaccionar el almidón con un reactivo químico o enzimático adecuado, se pueden usar en la práctica de esta invención. Los polisacáridos útiles pueden ser hemicelulosa extraída de madera antes de la formación de la pasta o extraída de las fibras de pasta después de formación de la pasta, y pueden ser granos de fibra de maíz que pueden estar enriquecidos en xilanos, celulosa, almidones o una combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. También son ejemplos de materiales lignocelulósicos para usar en la práctica del procedimiento de esta invención, fibras de pasta usadas en la formación de pañuelos de papel, toallas, pañales, productos para la higiene femenina y la incontinencia del adulto y usados para hacer otros tipos de productos de pasta, papel y cartón. Dichas fibras de pasta incluyen las derivadas de árboles de madera dura, árboles de madera blanda, o una combinación de árboles de madera dura y árboles de madera blanda, preparadas para usar en una pasta de papel para la fabricación de papel, por cualquiera de las operaciones de digestión, refinado y blanqueado adecuadas, tales como por ejemplo, procedimientos conocidos mecánicos, termomecánicos, químicos y semiquímicos, etc., reducción a pasta y otros procedimientos conocidos de reducción a pasta. La expresión "pastas de madera dura" como se usa en la presente memoria se refiere a pasta fibrosa derivada de la sustancia leñosa de árboles caducifolios (angiospermas), mientras que las "pastas de madera blanda" son pastas fibrosas derivadas de la sustancia de madera de árboles coníferas (gimnospermas). Las fibras de pasta útiles se pueden proporcionar de plantas herbáceas no leñosas incluyendo, pero no limitado a kenaf, cáñamo, yute, lino, sisal o abacá, aunque restricciones legales y otras consideraciones pueden hacer que el uso de cáñamo y otras fuentes de fibras sea

impracticable o imposible. Se puede usar fibra de pasta sea blanqueada o no blanqueada, como por ejemplo, pasta kraft no blanqueada y kraft blanqueada, o pasta reciclada, en el procedimiento de esta invención. La pasta se puede haber sometido a cualquier serie de tratamientos que es normal en la formación de pasta y blanqueo o se puede modificar intencionadamente, como por ejemplo por perhidrólisis controlada o extracción cáustica de astillas antes de formación de pasta kraft, hidrólisis ácida o enzimática (celulasas o hemicelulasas) de pastas kraft, tratamiento con “sosa fría” de la pasta (hasta resistencia a la mercerización).

Los materiales lignocelulósicos preferidos son pasta de madera dura, pasta de madera blanda o una combinación de las mismas. Los materiales lignocelulósicos más preferidos son pastas de madera dura, de madera blanda kraft o una combinación de las mismas. Los materiales lignocelulósicos los más preferidos son pastas de madera dura, de madera blanda kraft blanqueadas, o una combinación de las mismas, en especial pastas de madera blanda kraft blanqueadas.

El catalizador de metal de transición usado en la práctica de esta invención puede variar ampliamente y se puede usar cualquier metal de transición. Son ejemplos de dichos metales Cu, Fe, Zn, Co, Ni, Mn, V, Mo, W, Zr, Ce, Cr y cualquier combinación de los mismos. Los metales se usan preferiblemente en forma de sales, preferiblemente sales de metales solubles en agua. Las sales de metales preferidas incluyen sales de metales de haluro, sulfato, nitrato y fosfato y carbonato y combinaciones de los mismos. Las sales de metales más preferidas son sales de metales de Cu (Cu<sup>+</sup> y Cu<sup>2+</sup>, Fe (Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>) y Zn (Zn<sup>2+</sup>) siendo las sales de metales de Cu y Fe las de elección.

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

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

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

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

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

Los tiempos de tratamiento pueden variar ampliamente y se puede usar cualquier tiempo suficiente para formar el producto lignocelulósico tratado deseado. El tiempo de tratamiento normalmente es al menos aproximadamente 5 min, aunque se pueden usar tiempos de tratamiento más largos si son eficaces para proporcionar el material lignocelulósico deseado. El tiempo de tratamiento preferiblemente es de aproximadamente 5 min a aproximadamente 20 h, más preferiblemente de 15 min a aproximadamente 10 h y lo más preferiblemente de aproximadamente 30 min a aproximadamente 4 h.

Opcionalmente, el procedimiento de esta invención se puede llevar a cabo en presencia de radiación UV, preferiblemente cuando se usa peróxido como el agente oxidante. El tratamiento UV tiene la ventaja de ser más eficaz a temperaturas inferiores tales como temperatura ambiente, sin necesidad de calentar el equipamiento, y se puede usar para ampliar el intervalo de pH eficaz. Por ejemplo, el procedimiento se puede llevar a cabo de forma eficaz en presencia de radiación UV a temperatura ambiente (o sin calentar) a pH neutro en un tiempo muy corto de

unos segundos a 1 h, dependiendo de la potencia de la lámpara de UV y las condiciones de mezclamiento de las fibras. La lámpara de UV usada en el procedimiento, preferiblemente es una lámpara de intensidad alta, tal como una lámpara de arco de mercurio de presión media o sus variantes, lámparas de destello de xenón de luz pulsada, o lámparas de excímeros. Lo más preferible es usar la lámpara de arco de mercurio de presión media, que es de coste bajo y está fácilmente disponible en fuentes comerciales. Las lámparas de UV que están insertadas en cubiertas de cuarzo, se pueden insertar (sumergir) en la suspensión de pasta para la irradiación. A veces, puede ser más ventajoso poner las lámparas de UV por encima de la suspensión de mezcla del material lignocelulósico. Para este tipo de irradiación UV se pueden usar tanto lámparas de arco de mercurio como lámparas alimentadas sin electrodos (tal como de la empresa Fusion UV). Se prefiere que las fibras de la pasta se mezclen completamente y se agiten bien durante la reacción puesto que la penetración UV en el agua es muy baja y la mayor parte de la acción química tiene que venir de la luz UV que descompone el peróxido en soluciones acuosas. El tratamiento UV se puede hacer con adición también de catalizador al sistema de UV-peróxido. Los catalizadores útiles pueden variar ampliamente y se puede usar cualquier catalizador de UV convencional, como por ejemplo, sales de metales solubles en agua tales como sales de hierro o sales de cobre usadas en el procedimiento; fotocatalizadores de dióxido de titanio u óxido de cinc en micro o nanopartículas; catalizadores orgánicos basados en compuestos azo, tales como 4,4'-azobis(ácido 4-cianoalélico) soluble en agua, dihidrocloruro de 2,2'-azobis(2-metilpropionamida), AIBN o catalizador Vazo 88 de Dupont; y 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO).

El procedimiento se puede llevar a cabo de forma discontinua, continua o semicontinua. El procedimiento de esta invención también se puede poner en práctica como parte de un procedimiento de reducción a pasta como una etapa del procedimiento al final de un procedimiento de reducción a pasta mecánico, semiquímico o químico, o como parte de un procedimiento de blanqueo como una etapa del procedimiento al final del procedimiento de blanqueo. El procedimiento también se puede usar para tratar pasta para la fabricación de papel del mercado o pasta fluff, como por ejemplo, volviendo a extraer el exceso de agua de la pasta para la fabricación de papel del mercado o pasta fluff en un triturador hidráulico o dispositivo similar. El tratamiento en el triturador hidráulico o dispositivo similar tiene la flexibilidad de ajustar las condiciones. Por ejemplo, el tratamiento se inicia a pH ácido y después de un periodo de tiempo adecuado se ajusta a pH alcalino por la adición de producto cáustico y se continúa la reacción a un pH mayor. Este tratamiento combinado ácido-alcalino se puede usar para cambiar la relación de grupos carboxilo frente a carbonilo en el material lignocelulósico tratado.

El material lignocelulósico tratado formado por el procedimiento de esta invención, tiene una viscosidad menor que 17 cps medida por el procedimiento de TAPPI T-230. Esto contrasta con la viscosidad de la pasta no tratada que normalmente es mayor que aproximadamente 17 cps. El material lignocelulósico tratado preferiblemente tiene una viscosidad igual o menor que aproximadamente 15 cps, más preferiblemente igual o menor que aproximadamente 12 o igual o menor que aproximadamente 10 cps y lo más preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 cps. En las realizaciones de elección, el material lignocelulósico tratado formado por el procedimiento de esta invención, tiene una viscosidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 cps. Se cree que la menor viscosidad de la pasta indica una mayor cantidad de grupos funcionales reductores en la posición C1 en el extremo de las cadenas moleculares u oligoméricas que forman el material lignocelulósico tratado. Aunque sin querer estar ligados por ninguna teoría, se cree que esto proporcionaría más sitios de unión para algunos metales de transición, por ejemplo, el cobre, y algunos otros y que los grupos funcionales reductores terminales actúan como los otros sitios funcionales, además de otros grupos oxidados en las unidades de polisacáridos. A veces puede ser ventajoso aumentar la cantidad de extremos con grupos funcionales reductores terminales proporcionados por esta invención, tratando además el material lignocelulósico tratado en una etapa de hidrólisis ácida o hidrólisis enzimática que se cree que aumentará más las propiedades de control del olor del material lignocelulósico tratado.

El material lignocelulósico tratado formado por el procedimiento de esta invención preferiblemente tiene un grado de polimerización menor que aproximadamente 1200. En estas realizaciones preferidas de la invención, el material lignocelulósico tratado más preferiblemente tiene un grado de polimerización igual o menor que aproximadamente 1000 y lo más preferiblemente igual o menor que aproximadamente 900. En las realizaciones de elección de estas realizaciones preferidas de la invención, el material lignocelulósico tratado formado por el procedimiento de esta invención tiene un grado de polimerización de aproximadamente 100 a aproximadamente 800 o de aproximadamente 200 a aproximadamente 600. En una realización preferida de la invención, el material lignocelulósico tratado formado por el procedimiento de esta invención tiene grupos reductores seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído tales como hemiacetales que predominan en la posición C1 que se producen cuando la cadena lignocelulósica es cortada de forma oxidativa durante el procedimiento para reducir el grado de polimerización y la viscosidad de la pasta tratada. La cantidad de dichos grupos terminales se puede determinar por procedimientos expuestos en el documento USP 6.635.755 y referencias citadas en el mismo y otros métodos conocidos por los expertos en la técnica. De acuerdo con la invención, los grupos funcionales reductores pueden isomerizar en grupos distintos de los grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído. Debido a la aleatoriedad del procedimiento de oxidación, también es posible que grupos funcionales aldehído o de tipo aldehído puedan estar presentes en la posición C6 y/o grupos funcionales cetona puedan estar presentes en las posiciones C3 y/o C4, aunque en menor extensión. Preferiblemente, la cantidad de grupos reductores grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído presentes en la posición C1 es mayor que aproximadamente 75% basado en la cantidad total de grupos funcionales aldehído y de tipo aldehído. La cantidad de grupos funcionales reductores aldehído y de tipo aldehído presentes en la posición C1 es más preferiblemente

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

- 5 En realizaciones preferidas de la invención, el material lignocelulósico tratado formado por el procedimiento de esta invención tiene un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 3. El índice de cobre se mide por el siguiente procedimiento de Tappi T-430 cm-99. El material lignocelulósico tratado preferiblemente tiene un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 4,4, más preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 5 y lo más preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 5,5.
- 10 En realizaciones preferidas de la invención, el material lignocelulósico tratado formado por el procedimiento de esta invención tiene un índice de carboxi igual o mayor que aproximadamente 3,5 meq/100 g del material tratado secado en horno. El índice de carboxi se mide por el siguiente procedimiento de Tappi T-237 cm-98. El material lignocelulósico tratado preferiblemente tiene un índice de carboxilo mayor que 4, más preferiblemente mayor que 5 y lo más preferiblemente mayor que 5,5 meq/100 g.
- 15 En una realización preferida de esta invención, el material lignocelulósico tratado formado por el procedimiento de esta invención tiene propiedades de control del olor, medido por la capacidad de unirse o formar complejo con amoníaco y por su actividad de inhibición bacteriana. La capacidad del material para formar complejo con amoníaco se determina por el siguiente ensayo: se usó un molino de martillos de laboratorio Kamas equipado con un embudo conformador, para formar la pasta fibrizada en almohadillas de 50 cm<sup>2</sup>, 3,00 g, formadas a partir del material
- 20 lignocelulósico. Las almohadillas se pusieron dentro de un frasco que se cierra herméticamente con una tapa que contiene un septo como puerto de toma de muestra. Se suministró a las almohadillas 500 microlitros de una solución de amoníaco al 0,6% a través de una jeringa hermética para gases que tiene una aguja de suficiente longitud para tocar la superficie de la almohadilla. Después de un periodo de equilibrado de 45 min, se toma una muestra del gas del espacio superior de 0,946 litros (1 qt) a través del puerto usando una bomba manual calibrada y un tubo
- 25 indicador de amoníaco (es decir, sistema de toma de muestra con tubo Drager), extrayendo la muestra a través del adaptador de aguja al tubo. En las realizaciones preferidas de la invención, la cantidad de amoníaco absorbido por el material lignocelulósico tratado es 50% mayor, preferiblemente 60% y más preferiblemente 80% mayor que la cantidad de amoníaco absorbida por el mismo o sustancialmente el mismo material lignocelulósico antes del tratamiento en el procedimiento de esta invención. En las realizaciones de elección, la cantidad de amoníaco absorbida es más de 90% mayor que la de la pasta no tratada.
- 30

La propiedad de inhibición bacteriana del material lignocelulósico tratado se determina usando los organismos de ensayo *Corynebacterium ammoniagenes*, ATCC 6871 propagado en medio de urea (I-144C) y cultivado a 37 ± 2°C durante 2-3 días en un matraz oscilante y *Escherichia coli* ATCC 11229 propagada en caldo tripticasa-soja (Tryptic Soy Broth) (I-053B) y cultivada a 37 ± 2°C durante 18-24 h en un matraz oscilante. Se asignaron a los organismos

- 35 códigos únicos para proporcionar la generación correcta de datos. Se usó el método de ASTM E 2180-01 para determinar la carga microbiana y el porcentaje de reducción, Log<sub>10</sub> de la reducción o Log<sub>10</sub> del aumento en número en la sustancia de ensayo frente al o a los organismos de ensayo modificados, como sigue:

La placa Petri estéril de 15 x 100 mm que contiene la muestra (50 mm (2") de diámetro) se pone dentro de una placa Petri más grande que contiene 10 ml de agua para aumentar la humedad y prevenir el secado durante el periodo de

- 40 exposición.

1) Las muestras se hidratan antes de la inoculación con 0,5 ml del cultivo de ensayo.

2) No se usa "suspensión de agar".

3) Las muestras se evalúan por duplicado.

- 4) Las muestras se mantienen a 35 ± 2°C en una cámara humidificada durante periodos de exposición de 3 y 8
- 45 horas (± 10 min).

5) El neutralizador son volúmenes de 50 ml de caldo de tripticasa-soja con Tween 80 al 10%, lecitina al 3% y tiosulfato sódico al 0,5% e histidina al 0,1%, pH 7,2 ± 0,1 (I-148) en frascos estériles de 59,15 ml (2 oz).

6) La muestra se trata con ultrasonidos en neutralizador durante 1 min seguido de mezcla vortical durante 1 min antes de dilución.

- 7) Se preparan diluciones seriadas hasta 10<sup>-5</sup> mediante volúmenes de 9 ml de 2X tampón de neutralización Difco. Se preparan diluciones hasta 10<sup>-6</sup> para el control con cultivo en placa por duplicado por el método de recuento por extensión en placa usando agar urea (I-145C) y agar Mac Conkey (I-090B). La muestra no diluida en neutralizador (dilución 10<sup>0</sup> [50 ml]) se cultiva en placa por extensión de 1 ml en 3 placas.

- 8) La incubación es a 35 ± 2°C durante 3 días para el agar urea y a 35 ± 2°C durante 18-24 h para el agar Mac Conkey.
- 55

9) Se lleva a cabo la eficacia del neutralizador simultáneamente con los ensayos usando *E. coli* como organismo de ensayo.

La validez de los resultados obtenidos por el procedimiento anterior se basa en una demostración de que la o las sustancias de ensayo, en las condiciones del ensayo, no inhiben la multiplicación de organismos viables que pueden estar presentes; y que los medios usados para llevar a cabo el estudio demuestran características adecuadas de neutralización y promoción del crecimiento. Para llevar a cabo el ensayo de eficacia del neutralizador para la recuperación de bacterias, se pone una muestra de 50 mm (2") de diámetro de la muestra de ensayo en 50 ml de neutralizador (n° 6 anterior) y se trata con ultrasonidos seguido de mezcla vorticial. Se añade una dilución del organismo de ensayo, para dar ~10-100 unidades formadoras de colonia (UFC)/ml en la concentración final del neutralizador, al frasco y se mezcla bien. Un frasco del neutralizador sin la sustancia de ensayo, inoculado de forma similar, sirve como control positivo. Se extienden en placa sobre agar Mac Conkey partes alícuotas de 0,5 ml del frasco por duplicado para las sustancias de ensayo y el control positivo. Si el crecimiento del organismo de ensayo en las placas que contienen la sustancia de ensayo y el crecimiento del control positivo son comparables tanto en número como en desarrollo de colonias, entonces se considera que el sistema neutralizador es adecuado. Después de incubación se hace el recuento en las placas y se registran como UFC/ml. A partir de este número se calculan las UFC/muestra. Para cada periodo de exposición se calculan el porcentaje de reducciones y el Log<sub>10</sub> de reducciones o aumentos en el número de microorganismos (ambos tipos) por muestra, comparado con el "control". La propiedad de inhibición bacteriana es preferiblemente 40% mayor que la de la pasta no tratada, más preferiblemente 50% mayor y los más preferiblemente 60% mayor.

En algunas realizaciones preferidas donde el material lignocelulósico es pasta, preferiblemente pasta de madera, el material lignocelulósico tratado de esta invención presenta una buena mejora de la resistencia a la tracción en húmedo. El nivel exacto de mejora puede variar ampliamente, y además de afectarle el nivel de tratamiento, también depende del tipo de pasta de papel de fibras usada y el tipo de hojas hechas para la evaluación. Para las pastas de papel no refinadas mientras que la tracción en húmedo del control es extremadamente baja, la mejora puede ser de al menos aproximadamente 1,5 o 2 veces mayor, y preferiblemente puede ser al menos 3-5 veces mayor que el control medido por el procedimiento de Tappi T-456 om-03. Para hojas de prueba no Tappi, tal como para pañuelos de papel y otras aplicaciones, el nivel de mejora puede variar, dependiendo de los niveles de refino y prensado en húmedo.

En algunas realizaciones preferidas, el material lignocelulósico tratado de esta invención presenta buen drenaje medido por el procedimiento T 221 cm-99.

En algunas realizaciones preferidas, el material lignocelulósico tratado de esta invención contiene metal unido derivado del catalizador. Se cree que el metal unido tiene un impacto beneficioso en la actividad bactericida del material lignocelulósico tratado. Como se usa en la presente memoria, "unido" significa el elemento metálico que permanece con la pasta y no es eliminado en el lavado por las operaciones de lavado de la pasta. La naturaleza de la unión del metal a la pasta se sabe que está relacionada con interacciones iónicas y formación de complejos con grupos funcionales de la pasta, tales como grupos carbonilo o carboxilo, potenciados por la presente invención. La cantidad de metal unido se determina por métodos analíticos generales, tales como el método de absorción atómica ICP y preferiblemente es al menos 10 ppm, preferiblemente de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 700 ppm, más preferiblemente de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 150 ppm y lo más preferiblemente de aproximadamente 20 ppm a aproximadamente 100 ppm.

El material lignocelulósico tratado de esta invención se puede someter a una serie de procedimientos posteriores para modificar más las propiedades del material. Por ejemplo, el material lignocelulósico tratado se puede tratar posteriormente con un agente catiónico que se cree que se une a los grupos funcionales reductores de los materiales tratados. El material catiónico útil puede variar ampliamente e incluye polímeros que contienen nitrógeno catiónico tales como poliaminas, hidrocloreto de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC), bromuro de hexadimetrina, polietileniminas (tanto lineales como ramificadas), copolímeros de cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), copolímeros de vinilpirrolidona (VP) con metacrilato de dietilamonioetilo cuaternizado (DEAMEMA), poliamidas, látex de poliuretano catiónico, poli(alcohol vinílico) catiónico, polialquilaminas, copolímeros de dicianidamida, polímeros de adición de amina-glicidilo, dicloruros de poli[oxi(etileno)(dimetiliminio)etileno], polivinilamina de alta densidad de carga, polialilamina (PAH), poli(hidrocloreto de hexametilbiguanida) (es decir, PHMB), poliamidoamina (o polietilenimina); iones metálicos catiónicos, tales como sales de aluminio solubles en agua, sales de calcio y sales de circonio; y estos iones unidos pueden actuar como sitios de formación de complejos activos para aprestos y otros productos químicos de la fabricación del papel; y dendrímeros catiónicos, tales como dendrímeros de PAMAM (poliamidoamina) con grupos superficiales amino y dendrímeros de polipropilenimina con grupos superficiales amino. Se cree que el tratamiento con dichos materiales catiónicos puede modificar las propiedades de modo que aumente el volumen específico del papel, lo cual es deseable para papel fino, cartón, pañuelos de papel, toalla y productos absorbentes, mientras que se mantiene una buena resistencia y tiene un valor de retención de agua (VRA) menor y mayor grado de refino.

El material lignocelulósico tratado también se puede tratar posteriormente con óxidos de metales en micro o nanopartículas tales como óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de cinc o sílice, y son retenidos por el material lignocelulósico tratado para modificar propiedades tales como fijación de colorante, tinte o abrillantador óptico,

imprimabilidad y/o características de control del olor del material lignocelulósico tratado. El material lignocelulósico tratado posteriormente se puede tratar con un material de reticulación, como por ejemplo una carbodiimida bi-, multifuncional dispersable en agua o soluble en agua y/o policarbodiimida, tales como 1,6-hexametilen-bis(etilcarbodiimida); 1,8-octameten-bis(etilcarbodiimida); 1,10-decameten-bis(etilcarbodiimida); 1,12-dodecameten-bis(etilcarbodiimida); PEG-bis(propil(etilcarbodiimida)); 2,2'-ditioetil-bis(etilcarbodiimida); 1,1'-ditio-p-fenilen-bis(etilcarbodiimida); y 1,1'-ditio-m-fenilen-bis(etilcarbodiimida), durante la fabricación de papel o la formación de la red fibrosa. Los grupos carbodiimida bi o multifuncionales reaccionan con los grupos funcionales reductores del material, y reticulan y bloquean las fibras del material dentro del papel o la estructura de red fibrosa.

El material lignocelulósico tratado de esta invención se puede usar para fines convencionales en el sitio o después de aislamiento usando técnicas convencionales de aislamiento de producto. Por ejemplo, el material lignocelulósico tratado de esta invención se puede usar para hacer sustratos de papel o cartón u hojas continuas. Los métodos y aparatos para preparar un sustrato formado de fibras lignocelulósicas son bien conocidos en la técnica del papel y el cartón. Véase, por ejemplo, "Handbook For Pulp & Paper Technologies", 2nd Edition, G.A. Smook, Angus Wilde Publications (1992) y referencias citadas en el mismo. Se puede usar cualquier método y aparato convencionales. Preferiblemente, el procedimiento comprende: a) proporcionar una suspensión acuosa de fibras lignocelulósicas; b) depositar dicha pasta de papel en una malla de formación de una máquina de fabricación de papel para formar una hoja continua de papel o cartón húmeda; c) secar la hoja continua de papel o cartón húmeda para obtener la hoja continua de papel o cartón seca y d) calandrado de la hoja continua de papel o cartón seca. Además de estas etapas del procedimiento, se pueden usar etapas de procedimiento adicionales conocidas por los expertos en la técnica, como por ejemplo una etapa de revestimiento para revestir una o más superficies de la hoja continua de papel o cartón seca, con un revestimiento que comprende un aglutinante que contiene pigmento dispersante, o tratamiento del papel o cartón seco en la prensa de encolado con un apresto tal como almidón.

Por ejemplo, los materiales se pueden usar para preparar artículos absorbentes, como por ejemplo pañales, pañuelos de papel, toallas, productos de higiene personal, usando procedimientos convencionales. Dichos productos y sus métodos de fabricación son conocidos para los expertos en la técnica y no se describirán con detalle. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. nº 6.063.982 y 5.766.159, y referencias citadas en las mismas. Las fibras de la pasta kraft tratada de esta invención se pueden usar para fabricar papel kraft de saturación. El papel kraft de saturación es una hoja de papel hecha de pasta kraft no blanqueada (mezcla de madera dura principalmente y algo de madera blanda como pino del sur) que se usa como sustrato para impregnación y curado con resinas poliméricas. El papel kraft de saturación se usa como materiales de construcción en casas y oficinas, tal como encimeras de cocina. Una propiedad útil del papel kraft de saturación es el control de la velocidad de penetración de líquido (una solución de resina polimérica) en la hoja, mientras se mantiene la porosidad y densidad del papel. Toda la fibra kraft de madera dura en la hoja de saturación se puede sustituir por madera blanda, como por ejemplo, kraft de pino del sur (kraft de pino de calidad para cartón corrugado) tratado por el procedimiento de esta invención para proporcionar papel kraft de saturación que tiene buenas propiedades de transporte de líquidos. Aunque sin querer estar ligados por ninguna teoría, se cree que las capas de hidratos de carbono de hemicelulosa topoquímicamente localizadas sobre y dentro de la fibra kraft son oxidadas en el procedimiento de esta invención, aumentando la absorción de líquidos de resina en la hoja.

La presente invención se describirá con referencia a los siguientes ejemplos. Los ejemplos se pretende que sean ilustrativos y la invención no está limitada a los materiales, condiciones o parámetros del procedimiento especificados en los ejemplos.

#### Ejemplo 1

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

Tabla 1

|                                                            | % de Reducción de <i>E. coli</i> , 8 h<br>frente a pasta de control no tratada | % de Reducción de ( <i>E. coli</i> +<br><i>Ammoniagenes</i> ), 8 h frente a pasta<br>de control no tratada |
|------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pasta tratada, 1% de peróxido,<br>0,03% de sulfato ferroso | 38%                                                                            | 23%                                                                                                        |

## Ejemplo 2

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

Se ensayaron en la pasta las funciones de control del olor a amoníaco y el control bacteriano con respecto a la pasta no tratada como control usando los procedimientos descritos antes. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 2.

Tabla 2

|                                                          | Contenido de metal en la pasta | % de Reducción de <i>E. coli</i> , 8 h frente a pasta no tratada | % de Reducción de ( <i>E. coli</i> + <i>Ammoniagenes</i> ), 8 h frente a pasta no tratada |
|----------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pasta tratada, 1% de peróxido, 0,03% de sulfato de cobre | 90,8 ppm de Cu                 | 58%                                                              | 68%                                                                                       |
| Tratada con 0,03% de sulfato de cobre solo               | 93 ppm de Cu                   | 44%                                                              | 17%                                                                                       |

## Ejemplo 3

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

Los resultados del control del olor a amoníaco se listan en la siguiente tabla 3.

Tabla 3

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

## Ejemplo 4

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

Tabla 4

|                                                                                                          | Concentración de amoniaco gaseoso en el espacio superior | Metal unido a la pasta ppm en la pasta |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Control pasta no tratada                                                                                 | 35 ppm NH <sub>3</sub>                                   | 3 ppm Fe                               |
| Tratada solo con 0,03% de sulfato de cobre por el procedimiento de la invención - lavado (sin oxidantes) | 16 ppm NH <sub>3</sub>                                   | 93 ppm Cu                              |
| Tratada solo con 0,03% de sulfato ferroso por el procedimiento de la invención - lavado (sin oxidantes)  | 14,5 ppm NH <sub>3</sub>                                 | 109 ppm Fe                             |
| Tratada solo con 0,3% de sulfato de cobre por el procedimiento de la invención - lavado (sin oxidantes)  | 5 ppm NH <sub>3</sub>                                    | 283 ppm Cu                             |
| Tratada solo con 0,3% de sulfato ferroso por el procedimiento de la invención - lavado (sin oxidantes)   | 4 ppm NH <sub>3</sub>                                    | 635 ppm Fe                             |

## Ejemplo 5

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

Tabla 5

|                                                                                | Concentración de amoniaco gaseoso en el espacio superior | pH de la pasta después de lavado | Viscosidad de la pasta |
|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Control pasta no tratada                                                       | 43 ppm NH <sub>3</sub>                                   | pH 6,4                           | 18 cp                  |
| Tratada con 0,02% de sulfato de cinc, con 2% de peróxido                       | 41 ppm NH <sub>3</sub>                                   | pH 6,3                           | 16,7 cp                |
| Tratada con 0,02% de sulfato de cinc, 0,01% de sulfato ferroso, 2% de peróxido | 11 ppm NH <sub>3</sub>                                   | pH 6,4                           | 4,9 cp                 |

## Ejemplo 6

- 10 Este ejemplo es para demostrar el beneficio en la resistencia en húmedo de un tratamiento con peróxido catalizado por metal, en especial en el intervalo preferido de pH de la presente invención. Se trataron pastas kraft blanqueadas de pino del sur con 2% y 3% de peróxido de hidrógeno y 0,03% de sulfato ferroso a 80°C durante 1 hora. Se varió el intervalo de pH de 4 a 10 al final de la reacción. Se hicieron hojas de prueba estándar Tappi de 1,2 g usando el procedimiento de Tappi T205 sp-02 y se determinaron la resistencia a la tracción en seco, resistencia al rasgado en seco y resistencia a la tracción en húmedo usando los procedimientos de Tappi T 494 om-01, Tappi 414 om-01 y Tappi T 456 om-03, respectivamente. Los valores de la resistencia a la tracción en húmedo/en seco se calcularon a partir de los valores determinados de resistencia a la tracción en seco, resistencia al rasgado en seco y resistencia a la tracción en húmedo. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 6.
- 15

Tabla 6

|                                  | Pasta no tratada, pH 6 | 2% peróxido, pH final 4 | 2% peróxido y 0,2% sosa cáustica aplicados, pH final 4,8 | 2% peróxido y 0,6% sosa cáustica aplicados, pH final 10,3 | 3% peróxido, pH final 4 | 3% peróxido y 0,2% sosa cáustica aplicados, pH final 4,7 | 3% peróxido y 0,6% sosa cáustica aplicados, pH final 10 |
|----------------------------------|------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Tracción en seco kg/cm (lb/in)   | 1,625 (9,1)            | 1,804 (10,1)            | 2,161 (12,1)                                             | 2,429 (13,6)                                              | 1,607 (9)               | 2,304 (12,9)                                             | 2,232 (12,5)                                            |
| Rasgado en seco, g               | 125,5                  | 89,7                    | 154,3                                                    | 155,1                                                     | 95,3                    | 156,3                                                    | 152,8                                                   |
| Tracción en húmedo kg/cm (lb/in) | 0,018 (0,1)            | 0,071 (0,4)             | 0,054 (0,3)                                              | 0,054 (0,3)                                               | 0,089 (0,5)             | 0,071 (0,4)                                              | 0,054 (0,3)                                             |
| Tracción, Porcentaje húmedo/seco | 1,6                    | 4,4                     | 2,4                                                      | 1,9                                                       | 5,4                     | 2,9                                                      | 2,4                                                     |

20

## Ejemplo 7

El secado de la pasta tratada disminuirá los grupos carboxilo generados en las fibras. Esto no sería importante en los casos integrados de papel/cartón o los casos de pastas fluff secas y formación en seco, donde la pasta tratada

se seca sólo una vez. Sin embargo, podría tener influencia en los casos de papel o pañuelos de papel/toallas en los que se compra la pasta tratada seca y después se vuelve a extraer el agua y se forman productos de papel de nuevo por procedimientos en húmedo y se secan de nuevo. Los resultados del secado en el contenido de carboxilo en la pasta se muestran en la siguiente tabla 7.

5 Tabla 7

|                                                                                 | Carboxilo, meq/100 g, pasta húmeda | Carboxilo, meq/100 g, pasta secada y rehumectada |
|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Pasta blanqueada no tratada                                                     | 3,3                                | 3,7                                              |
| Tratada con 2% de peróxido, 0,03% de sulfato ferroso, a pH 4, 80°C, durante 1 h | 5,5                                | 3,7                                              |

Ejemplo 8

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

Tabla 8

|                                                      | Grado de refino de la pasta | Tracción en húmedo, kg/cm (lb/pulg) |
|------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| Control pasta no tratada                             | 610 csf                     | 0,857 (4,8)                         |
| Tratada con 2% de peróxido, 0,04% de sulfato ferroso | 625 csf                     | 1,947 (10,9)                        |

15 Ejemplo 9

Se trató una pasta kraft húmeda de pino del sur con 1% de peróxido de hidrógeno a pH 4 y con 0,02% de sulfato ferroso, aplicados en la pasta. El tratamiento se hizo a escala de fábrica en la planta de blanqueo a 80°C durante 1 hora. En otro tratamiento hecho en laboratorio, se usó 3% de peróxido y 0,04% de sulfato ferroso a 80°C durante 2 horas. En las pastas tratadas y las pastas no tratadas de control (producción), sin refinar, se ensayaron los grupos carbonilo y carboxilo. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 9.

Tabla 9

|                                                 | Índice de cobre | Carboxilo (meq/100 g) |
|-------------------------------------------------|-----------------|-----------------------|
| Pasta de control                                | 0,13            | 4,9                   |
| Pasta tratada en fábrica con 1% de peróxido     | 4,0             | 5,5                   |
| Pasta tratada en laboratorio con 3% de peróxido | 6,9             | 7,6                   |

Como se muestra en la tabla 9, la pasta tratada con 1% de peróxido tiene un aumento del índice de cobre (30 veces mayor) y de los grupos carboxilo (12% mayor). Un tratamiento intenso con 3% de peróxido activado dio como resultado un índice de cobre 52 veces mayor y 55% de aumento de grupos carboxilo.

Ejemplo 10

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

Tabla 10

|                         | Índice de cobre | Carboxilo (meq/100 g) |
|-------------------------|-----------------|-----------------------|
| Pasta secada de control | 0,23            | 3,1                   |
| Pasta secada tratada    | 5,6             | 4,1                   |

Los resultados expuestos en la tabla 10 indican que la pasta tratada tiene un índice de cobre 23 veces mayor y un aumento de grupos carboxilo de 32% en comparación con la pasta no tratada de control.

## Ejemplo 11

La suspensión de pasta como en el ejemplo 11 se trató con 1% de peróxido de hidrógeno y 0,02% de sulfato ferroso a pH 4, 80°C durante 1 hora. El índice de cobre aumentó de 0,23 a 5,3. Tanto la pasta tratada como las pastas de control se trataron después con polivinilamina de alta densidad de carga y se formaron hojas de prueba Tappi usando el procedimiento de Tappi T 205 sp-02. Se determinó el gramaje y espesor de las hojas de prueba por los procedimientos Tappi T 410 om-02 y Tappi T 411 om-05 respectivamente y, a partir del gramaje y espesor, se calculó el volumen específico de las pastas de control y tratada. Los resultados se indican en la siguiente tabla 11.

Tabla 11

|                          | Pasta de control | Pasta de control + 0,2% polivinilamina | Pasta tratada | Pasta tratada + 0,2% polivinilamina |
|--------------------------|------------------|----------------------------------------|---------------|-------------------------------------|
| Volumen específico, cc/g | 1,79             | 1,84                                   | 1,83          | 1,91                                |

## Ejemplo 12

Una pasta kraft blanqueada de pino del sur húmeda se trató con 1% de peróxido de hidrógeno y 0,02% de sulfato ferroso a pH 4 durante 1 hora a 80°C. Tanto con la pasta tratada como con la pasta de control se formaron hojas de prueba Williams. Con las hojas de prueba secas después se formó pasta fluff mediante un molino Kamas de laboratorio. Se ensayó la capacidad de absorción de líquidos (método SCAN). Los resultados se indican en la siguiente tabla 12.

Tabla 12

|                                              | Pasta de control | Pasta tratada |
|----------------------------------------------|------------------|---------------|
| Capacidad de absorción de líquidos SCAN, g/g | 8,9              | 9,6           |

A partir de los resultados mostrados en la tabla 12, es evidente que la pasta tratada tiene mejor capacidad de absorción de líquidos que la pasta de control. De hecho, esta capacidad potenciada de absorción de líquidos, junto con la colapsabilidad potenciada de la fibra de pino de sur debido al tratamiento con peróxido activado de la invención, hace que esta pasta tratada de pino del sur sea bastante valiosa en algunos productos de higiene en los que no se usan partículas superabsorbentes (SAP).

## Ejemplo 13

Se formó "pasta kraft mercerizada" tratando pasta kraft de pino del sur con una solución de sosa cáustica (concentración de 10%) durante 5 minutos a una temperatura de 40°C. La "pasta mercerizada" se trató con 1% de peróxido de hidrógeno en presencia de 0,02% de sulfato ferroso a pH 4 y 80°C durante 1 hora. Se evaluó el grado de refino de la pasta mercerizada tratada y no tratada por el procedimiento de Tappi T 227 om-99 y se determinó la longitud media de fibras de la pasta mercerizada tratada y no tratada mediante un dispositivo Kajaani. Con la pasta mercerizada tratada y no tratada se formaron hojas de prueba Tappi usando el procedimiento de Tappi T 205 sp-02 y se determinaron el gramaje y la adherencia interna de las hojas de prueba por los procedimientos de Tappi T 410 om-02 y Tappi T 569 om-00, respectivamente. Se calculó el volumen específico a partir del espesor y gramaje como se ha descrito anteriormente. Los resultados se indican en la siguiente tabla 13

Tabla 13

|                                                                 | Grado de refino, CSF | Gramaje, g/m <sup>2</sup> | Volumen específico, cc/g | Adherencia interna, J/m <sup>2</sup> (ft-lb/1000 sq ft) | Longitud media de fibras L(L), mm |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Kraft de pino del sur mercerizada                               | 730                  | 160,3                     | 2,75                     | 0,291 (20)                                              | 2,04                              |
| Mercerizada, tratada posteriormente con 1% de peróxido activado | 740                  | 154,8                     | 3,55                     | 0,277 (19)                                              | 1,9                               |
| Kraft de pino del sur no tratada                                | 740                  |                           |                          |                                                         | 2,53                              |

## Ejemplo 14

Una pasta kraft de pino del sur designificada con oxígeno se trató con un enzima de celulosa (Multifect A40, de Genencor) con una dosis de 0,2% de la pasta. Esta pasta tratada con enzima después se trató con 1,5% de peróxido de hidrógeno y 0,02% de sulfato ferroso a pH 4 y una temperatura de 80°C durante 1 hora. Se determinaron el grado de refino y la longitud media de fibras de la pasta mercerizada tratada y no tratada por los procedimientos usados anteriormente en los ejemplos. Con las pastas tratada y no tratada se formó una hoja

continua fibrosa, y la hoja continua de fluff se desfibra usando un molino de martillos Kamas a escala de laboratorio. Se determinó la energía de desfibrado de fluff. Los resultados se muestran en la tabla 14.

Tabla 14

|                                                                                 | Grado de refino, CSF | Longitud media de fibras FQA, L(L), mm | Energía de desfibrado de fluff kJ/kg |
|---------------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------------------------|--------------------------------------|
| Pino del sur no tratado                                                         | 743                  | 2,68                                   | 223                                  |
| Tratado con enzima                                                              | 740                  | 2,6<br>2,13                            | -                                    |
| Tratado con enzima, después tratamiento posterior con 1,5% de peróxido activado | 740<br>607<br>470    | 2,61<br>1,26<br>1,07                   | 201                                  |

## 5 Ejemplo 15

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

Tabla 15

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

15 Los datos en la tabla 15 muestran que la pasta de pino del sur tratada se puede usar para sustituir toda la madera dura de bajo rendimiento en el papel kraft de saturación.

## Ejemplo 16

20 Se mezcló una pasta kraft blanqueada de pino del sur con 2% de peróxido de hidrógeno y 0,02% de sulfato ferroso a pH 4, pH 7 y pH 12, respectivamente. Las pastas con una consistencia del 1% se agitaron con agitación constante a temperatura ambiente. Se puso una placa de cuarzo en la parte superior de la suspensión de pasta. Se usó un dispositivo de ultravioleta PS2 de sobremesa (lámpara de mercurio de presión media) para irradiar la suspensión de pasta a través de la placa de cuarzo. En estos tratamientos se usó 15 minutos de irradiación ultravioleta. Después de la irradiación ultravioleta, no se detectaron residuos de peróxido. La temperatura de la pasta no aumentó por el tratamiento. La viscosidad de la pasta era 3,2 cp para el pH 4, 3,9 cp para el pH 7, y 10,6 para el pH 10. La pasta tratada a pH 7 tiene un índice de cobre de 6,2.

## Ejemplo 18

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

Tabla 17

|                                                                              | Viscosidad de la pasta, cp | Concentración de amoníaco gaseoso en el espacio superior | % de reducción de amoníaco |
|------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------------|----------------------------|
| Pasta de control no tratada                                                  | 21,4                       | 300 ppm NH <sub>3</sub>                                  | -                          |
| Tratada con 1% de peróxido, 0,03% de sulfato ferroso                         | 4,5                        | 50 ppm NH <sub>3</sub>                                   | 83%                        |
| Tratada con 2% de peróxido, 0,03% de sulfato ferroso                         | 3,9                        | 26 ppm NH <sub>3</sub>                                   | 91%                        |
| Tratada con 3% de peróxido, 0,04% de sulfato ferroso                         | 3,2                        | 11 ppm NH <sub>3</sub>                                   | 96%                        |
| Tratada con 1% de peróxido, 0,04% de sulfato cobre                           | 9,7                        | 130 ppm NH <sub>3</sub>                                  | 57%                        |
| Tratada con 1% de peróxido, 0,04% de sulfato cobre                           | 7,2                        | 105 ppm NH <sub>3</sub>                                  | 64%                        |
| Tratada con 2% de peróxido, 0,04% de sulfato cobre                           | 5,7                        | 41 ppm NH <sub>3</sub>                                   | 86%                        |
| Tratada con 2% de peróxido, 0,04% de sulfato cobre                           | 5,5                        | 48 ppm NH <sub>3</sub>                                   | 84%                        |
| Tratada con 2% de peróxido, 0,02% de sulfato cobre                           | 8,9                        | 80 ppm NH <sub>3</sub>                                   | 73%                        |
| Tratada con 2% de peróxido, 0,02% de sulfato cobre                           | 6,5                        | 75 ppm NH <sub>3</sub>                                   | 74%                        |
| Tratada con 2% de peróxido, 0,03% de sulfato ferroso, 0,02% de sulfato cobre | 3,2                        | 15 ppm NH <sub>3</sub>                                   | 95%                        |

## REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para hacer un material compuesto absorbente útil para artículos de higiene personal que comprende: desfibrar en seco un material lignocelulósico tratado para formar un material de subcapa absorbente compuesto de pasta de madera tratada de tipo fluff, teniendo dicho material lignocelulósico tratado una viscosidad de 10 cps o menor, comprendiendo grupos funcionales seleccionados del grupo que consiste en grupos funcionales aldehído, grupos funcionales hemiacetal y combinaciones de los mismos, y hecho por un procedimiento que comprende tratar un material lignocelulósico por adición de 0,01 a 0,1% en peso del material lignocelulósico de un catalizador, en donde dicho catalizador comprende un metal de transición seleccionado de hierro, cinc, cobalto, níquel, manganeso, tungsteno, circonio, cerio, cromo y combinaciones de los mismos, en presencia de 0,5 a 5% en peso del material lignocelulósico de agente oxidante, en donde dicho agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, hipoclorito, ácido hipocloroso y cualquier combinación de los mismos, a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, para formar dicho material lignocelulósico tratado sin refino después de dicha etapa de tratamiento; proporcionando al menos una capa de lámina superior permeable a fluidos y al menos una capa de lámina posterior sustancialmente impermeable a fluidos, e interponiendo el material de subcapa entre la capa de lámina superior y la capa de lámina posterior.
- 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material lignocelulósico es pasta de madera.
- 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material lignocelulósico tratado tiene un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 3.
- 4.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material lignocelulósico tratado tiene un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 4,4.
- 5.- Un procedimiento según la reivindicación 4, en donde el material lignocelulósico tratado tiene un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 5.
- 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, en donde el material lignocelulósico tratado tiene un índice de cobre igual o mayor que aproximadamente 5,5.
- 7.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material lignocelulósico tratado tiene un índice de carboxi igual o mayor que aproximadamente 3,5 meq/100 g de material tratado secado en horno.
- 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en donde el material lignocelulósico tratado tiene un índice de carboxi igual o mayor que aproximadamente 4 meq/100 g de material tratado secado en horno.
- 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en donde el material lignocelulósico tratado tiene un índice de carboxi igual o mayor que aproximadamente 5 meq/100 g de material tratado secado en horno.
- 10.- Un procedimiento según la reivindicación 9, en donde el material lignocelulósico tratado tiene un índice de carboxi igual o mayor que aproximadamente 5,5 meq/100 g de material tratado secado en horno.
- 11.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material lignocelulósico tratado tiene una viscosidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 7 cps.
- 12.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material lignocelulósico tratado absorbe, adsorbe o absorbe y adsorbe 50% más de amoníaco comparado con una cantidad igual del material lignocelulósico no tratado.
- 13.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material lignocelulósico tratado absorbe, adsorbe o absorbe y adsorbe 60% más de amoníaco comparado con una cantidad igual del material lignocelulósico no tratado.
- 14.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material lignocelulósico tratado absorbe, adsorbe o absorbe y adsorbe 80% más de amoníaco comparado con una cantidad igual del material lignocelulósico no tratado.
- 15.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde el material lignocelulósico tratado absorbe, adsorbe o absorbe y adsorbe 90% más de amoníaco comparado con una cantidad igual del material lignocelulósico no tratado.