

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 524**

51 Int. Cl.:

**D21H 11/20** (2006.01)

**D21H 17/25** (2006.01)

**D21C 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2005 E 05704796 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.09.2014 EP 1716288**

54 Título: **Modificación de fibras de celulosa usando derivados de celulosa anfótera**

30 Prioridad:

**20.02.2004 SE 0400396**

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

**26.12.2014**

73 Titular/es:

**INNVENTIA AB (100.0%)  
Box 5604  
114 86 Stockholm, SE**

72 Inventor/es:

**LINDSTRÖM, TOM**

74 Agente/Representante:

**MILTENYI, Peter**

ES 2 525 524 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

Modificación de fibras de celulosa usando derivado de celulosa anfótera

Esta invención se refiere a un método para la modificación de materiales lignocelulósicos. Además, la invención se refiere a productos que pueden obtenerse mediante el método mencionado anteriormente y a los usos de dichos productos.

## Antecedentes

El uso de carboximetilcelulosa, a continuación en el presente documento denominada "CMC", como agente de resistencia en seco o como aditivo durante el refinado de pasta de papel se describe, por ejemplo, por B. T. Hofreiter en "Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology", capítulo 14, volumen III, 3ª edición, Nueva York, 1981; W. F. Reynolds en "Dry strength additives", Atlanta 1980; D. Eklund y T. Lindström en "Paper Chemistry-an introduction", Grankulla, Finlandia 1991; J. C. Roberts en "Paper Chemistry"; Glasgow y Londres 1991.

CMC es aniónica y por tanto tiene una baja afinidad por fibras lignocelulósicas, puesto que éstas están cargadas aniónicamente. Pueden usarse sales de aluminio para conservar estos aditivos, tal como se ha descrito, por ejemplo, por L. Laurell en "Svensk Papperstidning", 55ª edición anual, 1952, n.º 10, página 366.

En el documento WO 01/21890 se da a conocer un método para la modificación de material de fibra lignocelulósica, que se refiere más específicamente a un método mediante el cual se tratan fibras de celulosa durante al menos 5 minutos con una disolución acuosa que contiene electrolito (en condiciones ácidas o básicas) de CMC (carboximetilcelulosa) o un derivado de CMC, mediante lo cual la temperatura durante el tratamiento es de al menos 100°C (es decir a temperaturas relativamente altas) y se aplica al menos una de las siguientes condiciones:

A) el pH de la disolución acuosa durante el tratamiento se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1,5-4,5; o

B) el pH de la disolución acuosa durante el tratamiento es mayor de aproximadamente 11; o

C) la concentración del electrolito en la disolución acuosa se encuentra en el intervalo de aproximadamente 0,001-0,5 M si el electrolito tiene cationes monovalentes, o en el intervalo de aproximadamente 0,0002-0,25 M si el electrolito tiene cationes divalentes.

Además es preferible si la condición C se aplica junto con o bien la condición A o bien la condición B.

Además, se dan a conocer resultados con respecto a la adsorción de CMC (condiciones de adsorción: diferentes tipos de electrolitos, pH, concentración de la pasta, tiempo, temperatura, DS de CMC) en Laine, J., Lindström, T., Glad Nordmark, G. y Risinger, G. (2000): Studies on Topochemical Modification of Cellulosic Fibres. Part 1. Chemical Conditions for the Attachment of Carboxymethyl Cellulose onto Fibres, Nordic Pulp Paper Res. J. 15(5), 520.

Los efectos técnicos también se han dado a conocer en otras publicaciones (véase Laine, J., Lindström, T., Glad Nordmark, G. y Risinger, G. (2002a): Studies on TopoChemical Modification of Cellulosic Fibres. Part 2. The Effect of Carboxymethyl Cellulose Attachment on Fibre Swelling and Paper Strength, Nordic Pulp Paper Res. J. 17(1), 50; Laine, J., Lindström, T., Glad Nordmark, G. y Risinger, G. (2002b): Studies on TopoChemical Modification of Cellulosic Fibres. Part 3. The Effect of Carboxymethyl Cellulose Attachment on Wet-strength Development by Alkaline-curing Polyamide-amine Epichlorohydrin Resins, Nordic Pulp Paper Res. J. 17(1), 57; y Laine, J. y Lindström, T. (2001): Topochemical Modification of Cellulosic Fibres with Bipolar Activators-An Overview of Some Technical Applications, Int. Papwirtsch. 1, 40.

Sin embargo el método anterior, es decir el dado a conocer en el documento WO 01/21890, tiene algunas deficiencias. Por ejemplo, es difícil adsorber más de aproximadamente 25 mg/g de CMC y entonces debe usarse una carga de aproximadamente 40 mg/g de CMC (véase por ejemplo un ejemplo comparativo que se encuentra en la parte de ejemplos de la presente descripción). Con el fin de usar el método anterior sería una ventaja evidente si la adsorción fuera cuantitativa. También sería una ventaja si pudiera usarse una cantidad menor de electrolito durante el tratamiento de la pasta ya que es deseable en molinos cerrados para minimizar la fuga de productos químicos añadidos. Por tanto sería deseable si pudieran usarse cantidades de adición mayores de CMC, en particular si se pretende eliminar la etapa de refinado durante la fabricación de papel. Durante el refinado se consume energía eléctrica y durante el refinado las fibras se hinchan lo que supone una enorme desventaja ya que el agua de hinchamiento no se elimina por compresión fácilmente y por tanto es necesario gastar más energía durante el secado del papel. Adicionalmente, lo cual es el factor más importante económicamente para el fabricante de papel, el refinado limita considerablemente la producción en máquinas de papel de secado limitado (esto último es lo más común).

## Sumario de la invención

La presente invención soluciona uno o más de los problemas y/o limitaciones anteriores proporcionando según un primer aspecto un método para modificar fibras de celulosa en el que las fibras de celulosa se tratan durante al menos 5 minutos con una disolución acuosa que contiene electrolito de un derivado de celulosa anfótera mediante lo

cual la temperatura durante el tratamiento es de al menos aproximadamente 50°C, y se aplica al menos una de las siguientes condiciones:

A) el pH de la disolución acuosa durante el tratamiento se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1,5-4,5, preferiblemente en la región de 2-4; o

5 C) la concentración del electrolito en la disolución acuosa se encuentra en el intervalo de aproximadamente 0,0001-0,05 M, preferiblemente de aproximadamente 0,001-0,04 M, si el electrolito tiene cationes monovalentes (tal como Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), o en el intervalo de aproximadamente 0,0002-0,1 M, preferiblemente de aproximadamente 0,0005-0,02 M, si el electrolito tiene cationes divalentes (tal como CaCl<sub>2</sub>). Es preferible si la condición C se aplica junto con la condición A.

10 La presente invención también proporciona según un segundo aspecto un material lignocelulósico modificado que puede obtenerse mediante el método según el primer aspecto. La presente invención también proporciona según un tercer aspecto el uso del material lignocelulósico del segundo aspecto.

### Descripción detallada de la invención

15 A lo largo de toda la presente descripción se pretende que la expresión "derivado de celulosa anfótera" abarque cualquier derivado de celulosa que comprende simultáneamente restos tanto catiónicos como aniónicos. Además, dicho derivado de celulosa anfótera es preferiblemente un derivado de celulosa anfótera que todavía tiene carga neta negativa, pero que comprende una cantidad menor de grupos catiónicamente activos. De manera todavía más preferida, dicho derivado de celulosa es un derivado de CMC anfótera, de manera especialmente preferida un derivado de CMC anfótera con un grado de sustitución molar preferido de entre 0,3 y 1,2, es decir D.S = 0,3 - 1,2.  
20 Este derivado de CMC puede haberse cationizado adicionalmente de una manera bien conocida para el experto, hasta un grado de sustitución de entre 0-1,0, preferiblemente 0-0,4. La cationización se realiza preferiblemente mediante la introducción de al menos una función amonio; lo más preferido una función amonio secundario, terciario o cuaternario (o una mezcla de los mismos) en el derivado.

25 Las fibras de celulosa que pueden usarse con la presente invención incluyen todos los tipos de fibras a base de madera, tales como pastas a la sosa, al sulfato y al sulfito, no blanqueadas, semiblanqueadas y blanqueadas, junto con pastas mecánicas, termomecánicas, quimiomecánicas y quimiotermodomecánicas no blanqueadas, semiblanqueadas y blanqueadas, y mezclas de las mismas. Pueden usarse tanto fibras nuevas como fibras recicladas con la presente invención, al igual que mezclas de las mismas. Pueden usarse pastas de árboles tanto de madera blanda como de madera dura, al igual que mezclas de tales pastas. También pueden usarse pastas que no  
30 están basadas en madera, tales como linters de algodón, celulosa regenerada, kenaf y fibras de hierba con la presente invención.

La concentración preferida de derivado de celulosa anfótera es de aproximadamente el 0,02-4% p/p, calculado con respecto al peso seco del material de fibra. Una concentración más preferida es de aproximadamente el 0,04-2% p/p, y la concentración más preferida de aditivo es de aproximadamente el 0,08-1% p/p.

35 El concepto "CMC" se usa en el presente documento para incluir, además de carboximetilcelulosa, diversos derivados de la misma. El grado de sustitución molar preferido es de aproximadamente 0,3-1,2 y la viscosidad puede ser de aproximadamente 25-8.000 mPa a una concentración del 4%.

40 La concentración preferida de pasta es de aproximadamente el 1-50%, un intervalo de concentración más preferido es de aproximadamente el 5-50%, y el intervalo de concentración más preferido es de aproximadamente el 10-30%. Un experto en la técnica dentro del campo técnico relevante conoce tales mezclas de concentración alta, y son adecuadas para su uso en asociación con la presente invención.

Según una realización preferida del primer aspecto de la presente invención las fibras de celulosa se tratan durante aproximadamente 5-180 minutos, un periodo de adsorción más preferido es de aproximadamente 10-120 min y el periodo de adsorción más preferido es de aproximadamente 15-60 min.

45 Según una realización preferida del primer aspecto de la presente invención, la temperatura durante el tratamiento es en exceso de aproximadamente 100°C, preferiblemente de al menos aproximadamente 120°C, y lo más preferido de hasta aproximadamente 150°C. Por tanto el método según la invención se lleva a cabo a una presión en exceso de presión atmosférica. El equipo y las condiciones de trabajo adecuadas para esto resultarán evidentes para el experto en la técnica.

50 La pasta puede lavarse o diluirse directamente tras el tratamiento, o puede secarse de manera normal.

La presente invención también proporciona según una realización preferida del primer aspecto de la presente invención un método para fabricar papel con una alta resistencia en húmedo, en el que

- se produce una suspensión acuosa de fibras de celulosa;

- se modifican las fibras de celulosa según el primer aspecto de la presente invención; y

- se añade agente de resistencia en húmedo a la suspensión acuosa de fibras de celulosa.

Preferiblemente también puede añadirse un agente antiadherente a la suspensión acuosa de fibras de celulosa. Pueden usarse mezclas de agentes de resistencia en húmedo y otros productos químicos compatibles usados en la producción de papel dentro del alcance de la presente invención, tal como pueden ser los conocidos como "agentes antiadherentes" tal como se expuso anteriormente. La concentración preferida de agente de resistencia en húmedo usado como aditivo para la materia prima es de hasta aproximadamente el 2% p/p, calculada con respecto al [peso de] fibras secas, una concentración más preferida es de aproximadamente el 0,02-1,5% y la concentración más preferida es del 0,05-0,8%.

Los agentes de resistencia en húmedo que pueden usarse incluyen todas las resinas de resistencia en húmedo poliméricas catiónicas. Éstas incluyen, por ejemplo, aquéllos agentes de resistencia en húmedo que confieren resistencia en húmedo permanente: resinas de urea-formaldehído, resinas de melamina-formaldehído y resinas de poliamida-amina. Ejemplos de agentes de resistencia en húmedo que confieren resistencia en húmedo temporal son resinas de de polietilenimina, dialdehído-almidón, polivinilamina y glioxal-poliacrilamida.

El método anterior proporcionado para fabricar papel con una alta resistencia en húmedo pero baja resistencia en seco, puede usarse, por ejemplo, para producir estructuras de papel que son resistentes cuando están húmedas y absorbentes. En esta realización puede usarse lo que se conoce como "agentes antiadherentes", y los agentes antiadherentes preferidos son sales de amonio cuaternario con cadenas de ácidos grasos que pueden retenerse mediante atracción electrostática hacia los grupos cargados negativamente sobre las superficies de las fibras. El resultado es un papel con una razón de resistencia en húmedo/resistencia en seco que preferiblemente supera 0,1, un valor más preferido supera 0,2 y el valor más preferido supera 0,3.

La presente invención también proporciona según una realización preferida del segundo aspecto de la presente invención un papel con una alta resistencia en húmedo que puede obtenerse mediante la realización preferida del método según el primer aspecto tal como se expuso anteriormente es decir el método para fabricar papel con una alta resistencia en húmedo.

La presente invención también proporciona según una realización preferida del tercer aspecto de la presente invención el uso de fibras de celulosa modificada según el segundo aspecto para la fabricación de fibras de rayón. Las fibras de celulosa modificada demuestran una reactividad mayor durante los tratamientos químicos posteriores, por ejemplo, cuando se fabrican fibras de rayón.

Las características preferidas de cada aspecto de la invención son en lo que respecta a cada uno de los otros aspectos cambiando lo que se tenga que cambiar. Los documentos de la técnica anterior mencionados en el presente documento se incorporan en la mayor medida posible permitida por la ley. La invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos junto con las figuras adjuntas, que no limitan el alcance de la invención en modo alguno. Se describen realizaciones de la presente invención en más detalle con la ayuda de ejemplos de realizaciones y figuras, cuyo único fin es ilustrar la invención y en modo alguno se pretende que limiten su extensión.

### Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra una comparación entre la adsorción de un derivado de celulosa anfótera (CMC A) y carboximetilcelulosa pura (CMC B) con una pasta al sulfato de madera blanda sin finos, blanqueada.

La figura 2 muestra una comparación entre la adsorción (a valores de pH diferentes) de un derivado de celulosa anfótera (CMC A) y carboximetilcelulosa pura (CMC B) con una pasta al sulfato de madera blanda sin finos, blanqueada.

La figura 3 muestra una comparación entre la adsorción (a temperaturas diferentes) de un derivado de celulosa anfótera (CMC A) y carboximetilcelulosa pura (CMC B) con una pasta al sulfato de madera blanda sin finos, blanqueada.

La figura 4 (que comprende la figura 4a y 4b, respectivamente) muestra una comparación entre la adsorción (a valores de pH diferentes) de un derivado de celulosa anfótera (CMC A) y carboximetilcelulosa pura (CMC B) con una pasta al sulfato de madera blanda sin finos, blanqueada.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1

Este ejemplo muestra cómo influyen las condiciones químicas (concentración de electrolito) en la cantidad adsorbida de dos tipos de CMC. Las preparaciones de CMC usadas fueron por un lado una preparación disponible comercialmente Finnfix WRH (preparación B) con un DS = 0,56 y por otro lado una preparación de celulosa experimental A, siendo el origen de ambas Noviant, Finlandia. La preparación de celulosa experimental A (CMC A) se había preparado mediante un método que comprende la adición de cloruro de 2,3-epoxi-trimetilamoniopropano a CMC a temperatura ligeramente elevada y en condiciones básicas, pH 7-12. Este método da lugar a un producto

que puede resumirse tal como sigue:



Cl<sup>-</sup> (contraión)

Así se obtiene un derivado de CMC anfótera introduciendo en la CMC una función amonio cuaternario, a través de los grupos hidroxilo de la CMC. La preparación tenía un grado de sustitución, con respecto a grupos carboximetilo de DS = 0,65 y con respecto a grupos nitrógeno catiónicos de DS = 0,052. Evidentemente es posible usar, en lugar de dicho cloruro de trimetilamonio, una amina secundaria (tal como dimetilamina) o una terciaria (o mezclas de las mismas que también pueden comprender sustancias que comprenden funciones amonio cuaternario). Usando cualquiera de dichas aminas es posible obtener un polímero catiónico, y como CMC comprende restos aniónicos por tanto es posible obtener un derivado de CMC anfótera tal como se expuso anteriormente.

La pasta era una pasta de madera blanda, nunca secada, de fibras largas, blanqueada de molinos de M-Real/Husum. Se eliminó el material fino en la pasta a través de tamizado de la pasta en un filtro Celleco con diámetros de orificio de 100 μm. Se realizaron los experimentos de adsorción a una concentración de la pasta del 2%. Se determinó la cantidad adsorbida totalmente de derivado de celulosa o bien mediante el uso de titulación conductométrica (FinnFix WRH) o bien mediante determinación de N en la pasta (Antek 7000). El tiempo de adsorción fue de 120 min y la temperatura de 120°C.

Durante una serie de experimento, se varió la cantidad de electrolito (CaCl<sub>2</sub>), pH=8,0. La dosificación del derivado de celulosa fue de 40 mg/g. La figura 1 muestra como un aumento de la concentración de electrolito aumenta la adsorción del derivado de celulosa anfótera. La adsorción es cuantitativa a concentraciones altas del electrolito. Si se usa carboximetilcelulosa pura, entonces la adsorción se vuelve más débil en la pasta. Es difícil adsorber más de 25 mg/g de CMC/g de fibra con una adición de 40 mg/g. El papel de la adición de electrolito es disminuir la repulsión entre la celulosa cargada negativamente y los derivados de celulosa cargados negativamente.

#### Ejemplo 2

Este ejemplo muestra cómo influyen las condiciones químicas (pH) en la cantidad adsorbida de dos tipos de CMC. En los experimentos se usaron los mismos derivados de celulosa, pasta, conc. de pasta y temperatura que en el ejemplo 1. No se realizó adición de concentración de electrolito en este ejemplo pero se varió el pH entre 2,5 y 4,2, el intervalo en el que varía el grado de disociación de las pastas y los grupos carboxilo de derivados de celulosa. La figura 2 muestra cómo un pH más bajo aumenta la adsorción del derivado de celulosa anfótera. La adsorción es cuantitativa a valores de pH más bajos de 3,3. Si se usa carboximetilcelulosa pura, entonces la adsorción se vuelve menor en la pasta. Es muy difícil adsorber más de 20 mg/g de CMC/g de fibra mediante la variación del pH a una adición de 40 mg/g del derivado de CMC pura.

#### Ejemplo 3

Este ejemplo muestra cómo influye la temperatura en la cantidad adsorbida de dos tipos de CMC. En los experimentos se usaron los mismos derivados de celulosa, pasta, conc. de pasta y tiempo de adsorción que en el ejemplo 1. Se realizaron los experimentos a un pH=8 y en un electrolito de CaCl<sub>2</sub> 0,05 M. La figura 3 muestra cómo un aumento de la temperatura aumenta la adsorción. La adsorción se vuelve cuantitativa a la temperatura más alta, 120°C. La adsorción de la CMC pura es menor que para la preparación anfótera.

#### Ejemplo 4

El método en el documento WO 01/21890 conocido previamente se caracteriza particularmente porque una gran parte del derivado adsorbido se adsorbió de manera irreversible a las fibras. Esta es una característica distintiva en el método anterior, lo que significa que no sólo se está adsorbiendo un derivado a las fibras sino que de hecho se han modificado las fibras. La modificación también se vuelve toposelectiva, dependiendo del peso molecular del derivado de celulosa. En los casos mencionados en la solicitud anterior, la toposelectividad era superior al 70%, es decir más del 70% de las cargas negativas adsorbidas (y las cargas positivas para el derivado anfótero) se ubican en la superficie de la fibra. La toposelectividad se define como carga de superficie determinada con poli-DADMAC de alto peso molecular, PM superior a 1.000.000/carga total determinado mediante titulación conductométrica. Se realizó esta serie de experimentos exactamente igual que en el ejemplo 1, pero con el fin de determinar la cantidad adsorbida de manera irreversible de derivado de celulosa, se lavó la pasta tras la adsorción con HCl 0,01 M y se transfirió a su forma de Na en agua desionizada. Tras 2 horas de lixiviación en agua desionizada, se lavó la pasta en un filtro con un exceso de agua desionizada. Entonces se determinó la cantidad de CMC adsorbida de manera irreversible (que no puede eliminarse mediante lavado según el método) usando titulación conductométrica. La cantidad añadida de derivado de celulosa fue de 20 y 40 mg/g, respectivamente. Los resultados se representan en la figura 4, mostrando 4a y 4b, respectivamente. Los resultados muestran que prácticamente todo el derivado de celulosa se ha adsorbido de manera irreversible a la pasta.

Anteriormente se han descrito diversas realizaciones de la presente invención pero un experto en la técnica comprende que alteraciones menores adicionales se encuentran dentro del alcance de la presente invención. La amplitud y el alcance de la presente invención no deben limitarse por ninguna de las realizaciones a modo de ejemplo descritas anteriormente, sino que deben definirse sólo según las siguientes reivindicaciones y sus

equivalentes. Por ejemplo, cualquiera de los métodos indicados anteriormente puede combinarse con otros métodos conocidos. Otros aspectos, ventajas y modificaciones dentro del alcance de la invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica a la que pertenece la invención.

REIVINDICACIONES

1. Método para modificar fibras de celulosa, caracterizado porque las fibras de celulosa se tratan durante al menos 5 minutos con una disolución acuosa que contiene electrolito de un derivado de celulosa anfótera, mediante lo cual la temperatura durante el tratamiento es de al menos 50°C, y se aplica al menos una de las siguientes condiciones:
  - A) el pH de la disolución acuosa durante el tratamiento se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1,5-4,5, preferiblemente en la región de 2-4; o
  - C) la concentración del electrolito en la disolución acuosa se encuentra en el intervalo de aproximadamente 0,0001-0,05 M, preferiblemente de aproximadamente 0,001-0,04 M, si el electrolito tiene cationes monovalentes, o en el intervalo de aproximadamente 0,0002-0,1 M, preferiblemente de aproximadamente 0,0005-0,02 M, si el electrolito tiene cationes divalentes,
 en el que el derivado de celulosa anfótera es un derivado de CMC y se ha cationizado hasta un grado de sustitución de hasta 1,0.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la condición C se aplica junto con la condición A.
3. Método para modificar fibras de celulosa según la reivindicación 1, en el que el derivado de CMC se ha cationizado hasta un grado de sustitución de hasta 0,4.
4. Método para modificar fibras de celulosa según la reivindicación 3, en el que el derivado de CMC se ha cationizado hasta un grado de sustitución en el intervalo entre 0,05 y 0,4.
5. Método para modificar fibras de celulosa según la reivindicación 1, en el que el derivado de CMC se ha cationizado hasta un grado de sustitución en el intervalo entre 0,4-1,0.
6. Método para modificar fibras de celulosa según la reivindicación 1, en el que en
  - A) el pH se encuentra en el intervalo de aproximadamente 1,5-4; o en
  - C) la concentración del electrolito en la disolución acuosa se encuentra en el intervalo de aproximadamente 0,005-0,1 M, si el electrolito tiene cationes divalentes.
7. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque el derivado de celulosa anfótera es un derivado de CMC, preferiblemente con un grado de sustitución molar de entre 0,3 y 1,2.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque la cationización se ha realizado mediante la introducción de al menos una función amonio, preferiblemente una función amonio secundario, terciario o cuaternario, en el derivado.
9. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque las fibras de celulosa se tratan durante aproximadamente 5-180 minutos.
10. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura durante el tratamiento está en exceso de aproximadamente 100°C, preferiblemente al menos aproximadamente 120°C, y lo más preferido hasta aproximadamente 150°C.
11. Método para fabricar papel con una alta resistencia en húmedo, caracterizado porque
  - se produce una suspensión acuosa de fibras de celulosa;
  - se modifican las fibras de celulosa según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores; y
  - se añade agente de resistencia en húmedo a la suspensión acuosa de fibras de celulosa.
12. Método según la reivindicación 11, caracterizado porque también se añade un agente antiadherente a la suspensión acuosa de fibras de celulosa.
13. Papel con una razón de resistencia en húmedo/resistencia en seco que supera 0,3 que puede obtenerse mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12.
14. Uso de fibras de celulosa modificada que pueden obtenerse mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 para la fabricación de fibras de rayón.

Figura 1

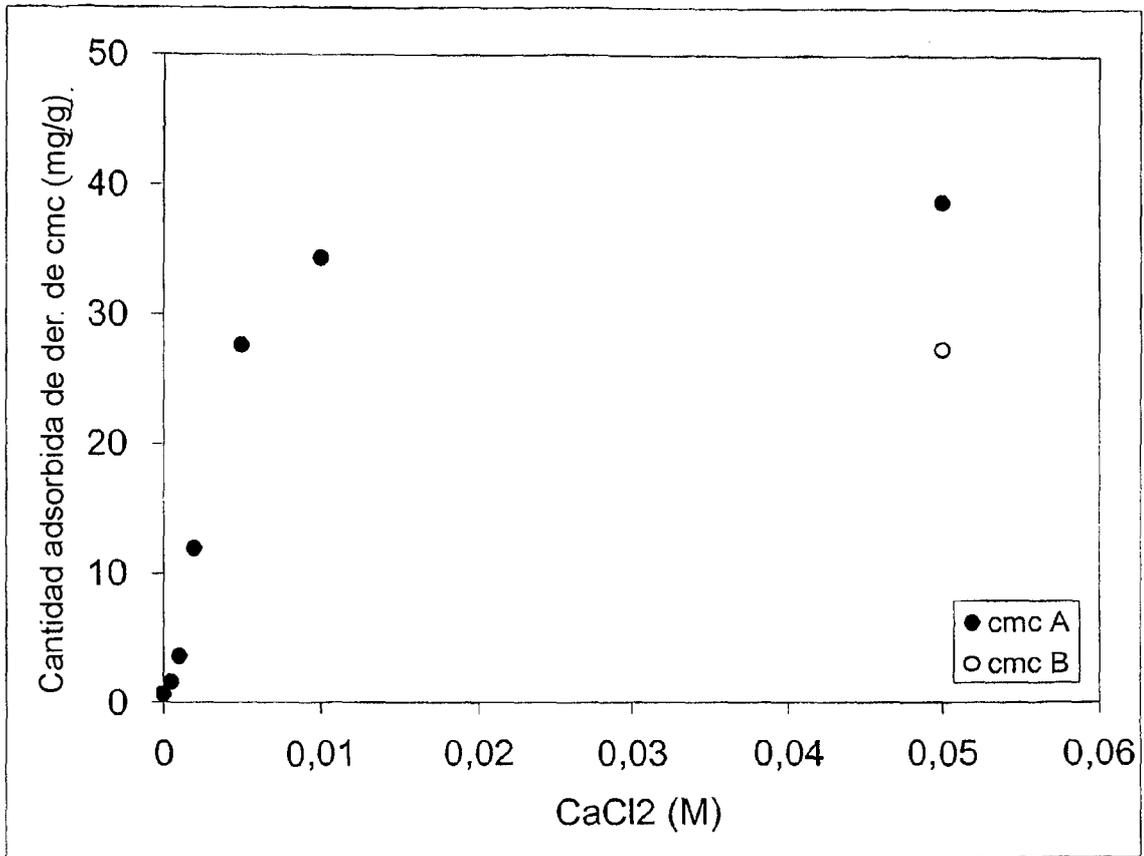


Figura 2

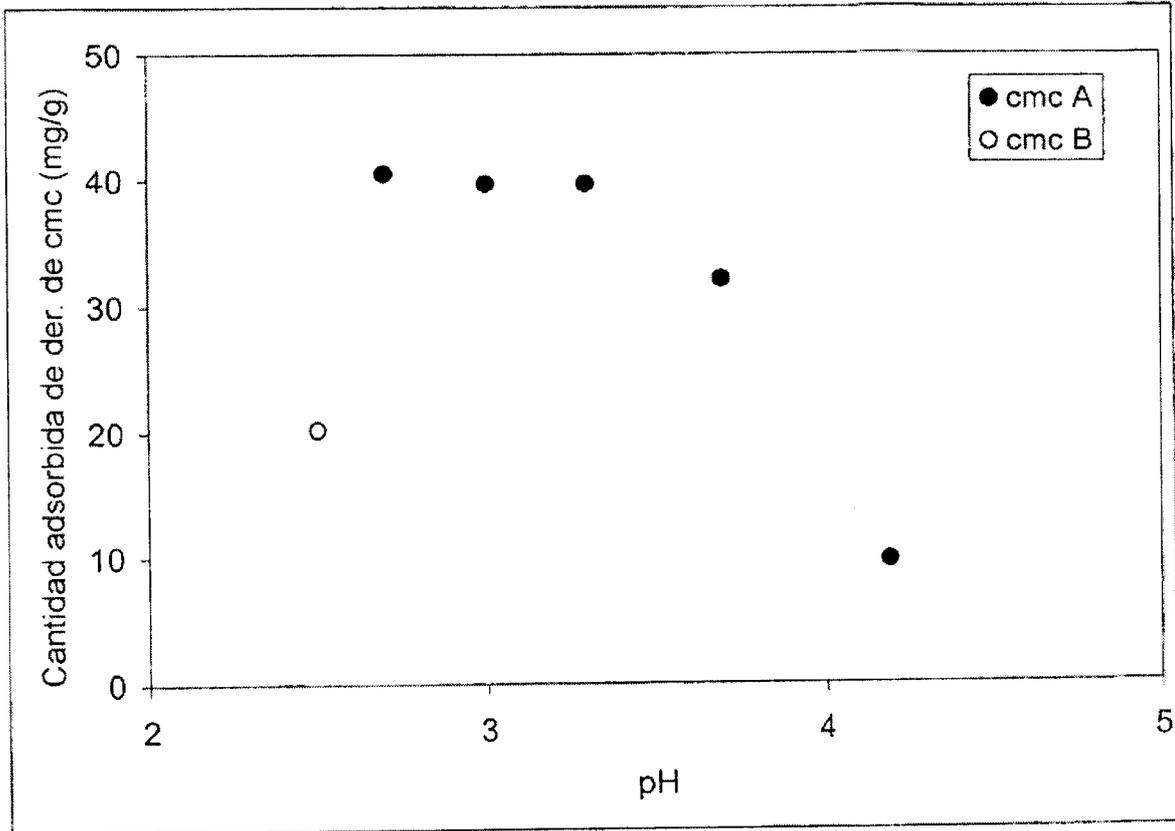


Figura 3

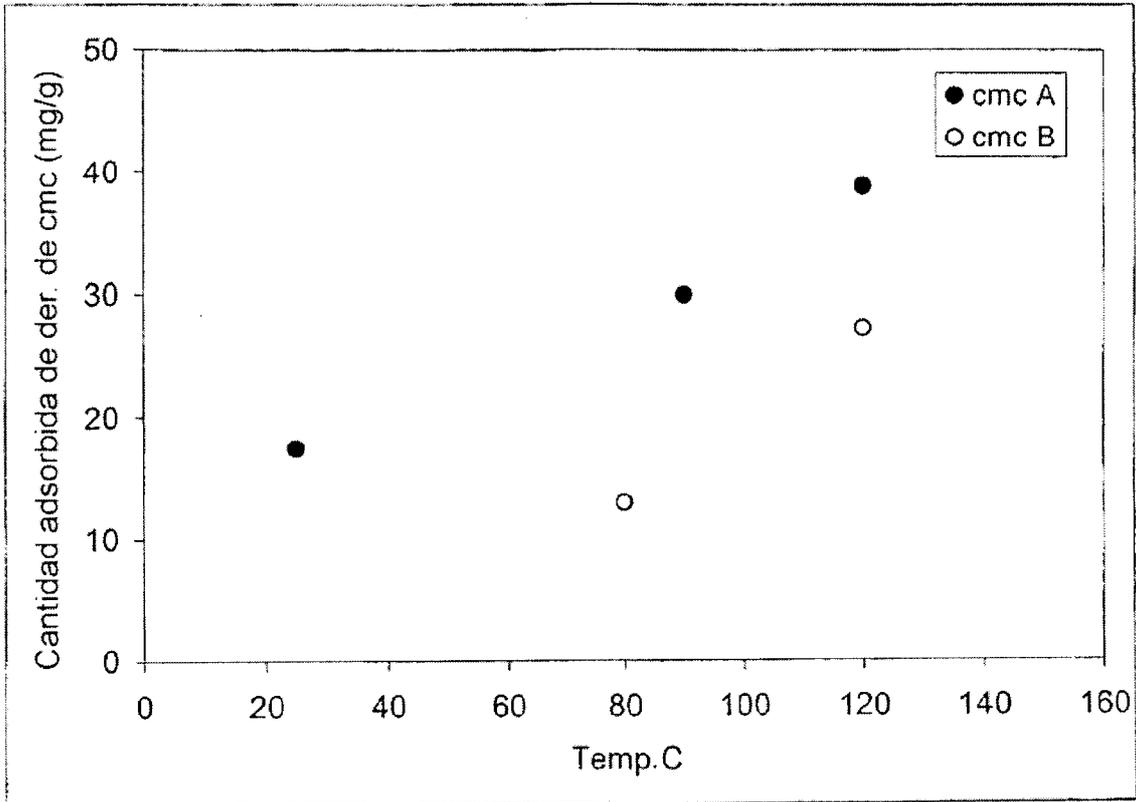


Figura 4

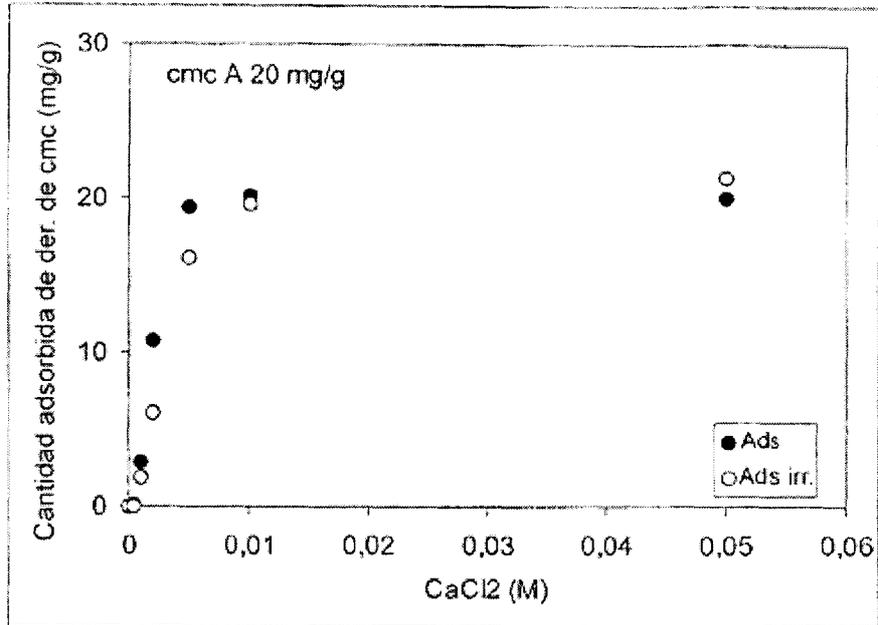


Figura 4a

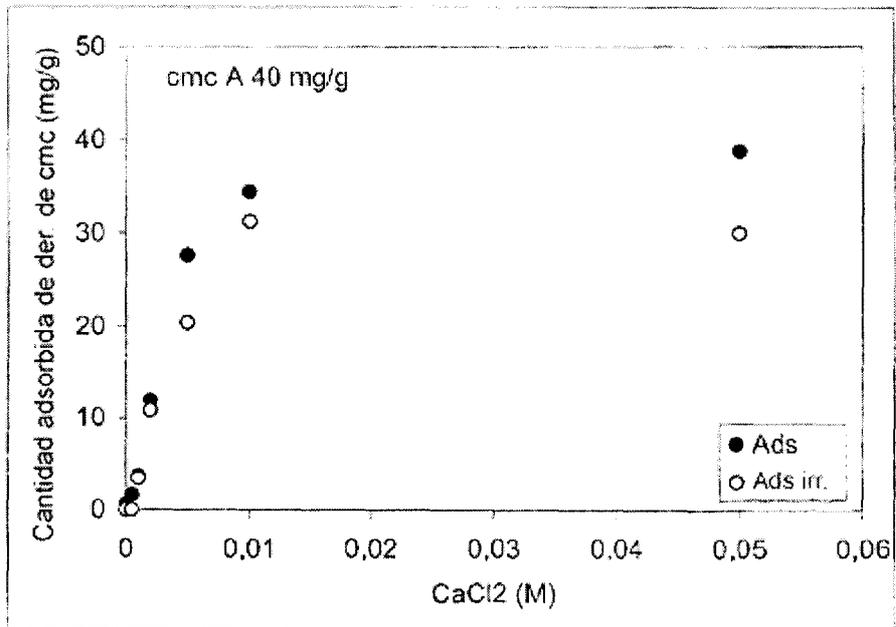


Figura 4b