

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 289**

51 Int. Cl.:

**D21C 9/16** (2006.01)

**D06M 11/50** (2006.01)

**D21H 11/20** (2006.01)

**D21C 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.05.2015 PCT/US2015/029308**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15171653**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.05.2015 E 15789333 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019 EP 3140453**

54 Título: **Contenido reducido de furfural en fibras de celulosa reticuladas con poli(ácido acrílico)**

30 Prioridad:

**06.05.2014 US 201414271146**

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

**16.03.2020**

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL PAPER COMPANY (100.0%)  
6400 Poplar Avenue  
Memphis, TN 38197, US**

72 Inventor/es:

**STOYANOV, ANGEL;  
ENDRES, JÖRG;  
BERUDA, HOLGER y  
BUSAM, LUDWIG**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 748 289 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

Contenido reducido de furfural en fibras de celulosa reticuladas con poli(ácido acrílico)

Referencia cruzada

5 Esta solicitud tiene derecho y reclama el beneficio de prioridad de la Solicitud de Patente No Provisional de los Estados Unidos N° de serie 14/271.146 presentada el 6 de mayo de 2014 y titulada REDUCED FURFURAL CONTENT IN POLYACRYLIC ACID CROSSLINKED CELLULOSE FIBERS cuyo contenido se incorpora en el presente documento por referencia.

### Campo técnico

10 Esta descripción se refiere a fibras de celulosa reticuladas con poli(ácido acrílico), y en particular a la reducción de furfural, y el mal olor que acompaña, que se genera durante la etapa de curado del procedimiento de reticulación.

### Antecedentes

15 Las fibras celulósicas son un componente básico de los productos absorbentes, tales como los pañales. Estas fibras forman una estructura absorbente de líquidos, un elemento clave del producto absorbente. La pasta en copos celulósica, una forma de fibras celulósicas es una fibra adecuada para esta aplicación debido a que se proporciona una estructura de fibra absorbente de líquidos de alto volumen hueco o de gran volumen. Sin embargo, esta estructura tiende a colapsar durante la humectación, y esta reducción en el volumen de la estructura de la fibra reduce el volumen de líquido que puede ser retenido en la estructura húmeda, y también inhibe la absorción de líquido en la parte no humedecida de la estructura de fibra de celulosa. En consecuencia, la potencial capacidad de la estructura de fibra seca de alto volumen no se hace realidad y es el volumen húmedo de la estructura de fibra lo que determina la capacidad de retención de líquido de la estructura de fibra global.

20 Las estructuras de fibras formadas a partir de fibras celulósicas reticuladas en general tienen un volumen en húmedo mejor en comparación con las formadas a partir de fibras no reticuladas. El volumen mejorado es una consecuencia de la rigidez, torsión y rizo impartido a las fibras como resultado de la reticulación. Por consiguiente, las fibras reticuladas se incorporan ventajosamente en productos absorbentes para mejorar su volumen en húmedo.

25 Los ácidos policarboxílicos se han usado para reticular fibras celulósicas. Por ejemplo, las estructuras absorbentes que contienen fibras celulósicas individualizadas reticuladas con un ácido policarboxílico C2-C9 se describen en los documentos US5137537, US5183707 y US5190563, entre otros. Las estructuras absorbentes hechas de estas fibras reticuladas, individualizadas presentan una mayor resiliencia en seco y en húmedo, y una mejor capacidad de respuesta a la humectación, en relación con las estructuras que contienen fibras no reticuladas. Además, el ácido cítrico, un ácido policarboxílico monomérico, está disponible en grandes cantidades a precios relativamente bajos, lo que lo hace comercialmente competitivo con el formaldehído y los productos de adición de formaldehído, o los productos de condensación de urea-glioxal.

30 Sin embargo, las fibras celulósicas reticuladas con ácidos policarboxílicos monoméricos como el ácido cítrico tienden a perder sus reticulaciones a lo largo del tiempo y volver a un estado no reticulado. Por ejemplo, las fibras reticuladas con ácido cítrico muestran una pérdida considerable de reticulaciones en el almacenamiento. Dicha reversión de la reticulación generalmente anula el propósito de la reticulación de la fibra, que es aumentar el volumen y la capacidad de la fibra. Por lo tanto, la vida en anaquel útil de las fibras reticuladas con estos ácidos policarboxílicos monoméricos es relativamente corta y hace que las fibras sean algo limitadas en su utilidad.

35 En contraste, las fibras reticuladas de ácido policarboxílico polimérico, como las descritas, por ejemplo, en el documento US6620865, presentan una densidad que permanece sustancialmente sin cambios a lo largo de la vida útil de las bandas fibrosas preparadas a partir de estas fibras. Esta resistencia al envejecimiento o reversión de la densidad se relaciona con las reticulaciones estables dentro de la fibra formadas usando dichos agentes de reticulación poliméricos. Las fibras de celulosa reticuladas con ácido cítrico muestran un aumento considerable de densidad, acompañado de una pérdida de volumen y capacidad absorbente con el tiempo. En general, el aumento de densidad indica una disminución en el nivel de reticulación (es decir, reversión) en las fibras. Además del aumento de densidad, la pérdida de reticulación en la banda fibrosa da como resultado una banda menos voluminosa y, en consecuencia, una capacidad absorbente y capacidad de adquisición de líquido disminuidas.

40 Algunos agentes de reticulación pueden causar decoloración, es decir, amarillamiento, de las fibras celulósicas blancas a las elevadas temperaturas requeridas para efectuar la reacción de reticulación. Un posible mecanismo, al menos para el ácido cítrico, es una reacción de deshidratación que da como resultado ácido aconítico y una coloración amarilla atribuible al cromóforo C=C.

45 La demanda generalizada de los consumidores de pasta más blanca, más brillante, impulsa a los fabricantes a buscar métodos para reducir la decoloración. El blanqueo, por ejemplo, es un método común para aumentar el brillo de la pasta (como lo define la Asociación Técnica de la Industria de la Pasta y el Papel ("TAPPI") o la Organización Internacional de Normalización ("ISO")). La práctica industrial para mejorar el aspecto de la pasta en copos es

5 blanquear la pasta para aumentar su brillo. Los agentes blanqueadores tradicionales incluyen cloro elemental, dióxido de cloro e hipocloritos. Sin embargo, el blanqueo, en especial con agentes que contienen cloro, puede ser perjudicial para el medio ambiente, costoso y una fuente de cuellos de botella en la fabricación. Por consiguiente, ha habido muchos intentos de reducir el número, la naturaleza y la cantidad de agentes blanqueadores usados en los métodos de blanqueo.

Además, aunque las pastas altamente blanqueadas son "más blancas" que el material menos blanqueado, dichas pastas a menudo todavía son de color amarillo-blanco. Los estudios de consumidores indican una clara preferencia por los colores azul-blanco frente a los amarillo-blanco, ya que el primero se percibe como más blanco, es decir, fresco, nuevo y limpio, en comparación con el segundo, que se considera viejo, desteñido o sucio.

10 Al abordar esta preferencia, el documento US7513973, por ejemplo, sugiere que el atributo de blancura, en lugar del brillo TAPPI o ISO, se correlaciona mejor con la preferencia del consumidor por la blancura del producto, y describe métodos de blanqueo que buscan mejorar el índice de blancura de las fibras celulósicas reticuladas con agentes de reticulación policarboxílicos poliméricos, tales como los métodos que implican el uso de hidróxido de sodio y/o peróxido de hidrógeno.

15 En general, se acepta que el mecanismo activo en la eliminación de cromóforos en las operaciones de blanqueo que incluyen peróxido de hidrógeno implica el ion perhidroxilo OOH<sup>-</sup>. La formación del anión perhidroxilo se puede mejorar, por ejemplo, aumentando el pH durante la etapa de blanqueo, de acuerdo con la siguiente reacción:



20 Por consiguiente, la práctica de la industria es llevar a cabo el blanqueo con peróxido de hidrógeno en sistemas alcalinos, tal como mediante la adición de un agente alcalino (tal como el hidróxido de sodio) en coordinación con el peróxido de hidrógeno en la etapa de blanqueo.

25 En el documento US5562740, se observó la combinación de un agente alcalino (tal como el hidróxido de sodio) con un agente oxidante (tal como el peróxido de hidrógeno), en una etapa de blanqueo a un pH de al menos 5,5, para reducir el olor a "humo y quemado" de fibras celulósicas reticuladas con agentes de reticulación de ácido alfa-hidroxicarboxílico tal como el ácido cítrico, además de mejorar el brillo. La patente 740 teoriza que el mal olor se debe a la presencia colectiva de una multitud de sustancias que incluyen compuestos fenólicos volátiles, sulfuro de hidrógeno, diversos productos de descomposición de azúcares (tales como furfural, metilfurfural y guayacoles) y anhídridos de ácido cítrico, y que la reducción del olor se puede deber a la posible reducción de dichas sustancias por la combinación de agentes alcalinos y oxidantes a un pH de al menos 5,5.

30 El documento US 2007/020452 describe un método para fabricar fibra de captación en forma de lámina tratando fibras celulósicas en forma de lámina con una composición que incluye un agente de reticulación y un agente modificador. Después del secado, las fibras se tratan con un agente reductor de olores. El documento EP 2 305 881 describe una fibra de celulosa reticulada que se ha reticulado con un agente de reticulación de poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular, que tiene fósforo incorporado en la cadena de polímero.

35 Aunque este olor a "quemado" se identificó originalmente como una característica específica de las fibras celulósicas reticuladas con ácido cítrico, tal como en la patente 740, se ha sabido que el olor a "quemado" también acompaña a las fibras celulósicas reticuladas con ácidos policarboxílicos poliméricos, como el poli(ácido acrílico), también.

Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de fibras de celulosa reticuladas con ácidos policarboxílicos poliméricos, que presenten gran volumen, mayor brillo y blancura, y mal olor reducido.

#### 40 **Resumen**

En el presente documento se describen diversas realizaciones de fibras de celulosa reticuladas con poli(ácido acrílico) blanqueadas con contenido de furfural reducido, así como métodos para reducir el contenido de furfural de fibras de celulosa reticulada con poli(ácido acrílico), por tratamiento de las fibras reticuladas con peróxido de hidrógeno.

45 Inesperadamente, se encontró que una reducción en los niveles de furfural iba acompañada de una fuerte reducción del mal olor a "quemado" asociado con las fibras de celulosa reticuladas con poli(ácido acrílico).

50 En un aspecto, la presente descripción proporciona realizaciones de fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) tratadas posteriormente con peróxido de hidrógeno en ausencia de hidróxido de sodio, en donde la cantidad de furfural en las fibras reticuladas con poli(ácido acrílico) tratadas se reduce desde un primer valor determinado al menos un día después del tratamiento de las fibras reticuladas con poli(ácido acrílico) a un segundo valor subsiguiente determinado hasta 21 días después del tratamiento.

En un aspecto, la presente descripción proporciona realizaciones de fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) que tienen menos de aproximadamente 1,3 ppm de furfural, por ejemplo, por haber sido tratadas posteriormente con peróxido de hidrógeno en ausencia de agentes alcalinos u otros agentes blanqueadores.

5 En un aspecto, la presente descripción proporciona realizaciones de fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) posteriormente tratadas con peróxido de hidrógeno en ausencia de compuesto alcalino de otros agentes blanqueadores, en donde la cantidad de furfural en las fibras reticuladas tratadas se reduce en al menos 55% en comparación con fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) no tratadas (es decir, las mismas fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) excepto que no se les da el tratamiento posterior mencionado antes).

En un aspecto, la presente descripción proporciona métodos para reducir el mal olor asociado con la presencia de furfural en fibras reticuladas con poli(ácido acrílico) que incluyen la aplicación de peróxido de hidrógeno en ausencia de otros agentes blanqueadores, a las fibras reticuladas después del curado de las fibras reticuladas.

10 En un aspecto, la presente descripción proporciona métodos para reducir el contenido de furfural de las fibras reticuladas con poli(ácido acrílico), comprendiendo el método aplicar peróxido de hidrógeno solo a las fibras reticuladas con poli(ácido acrílico), en donde la cantidad de furfural en las fibras reticuladas con poli(ácido acrílico) tratadas con solo peróxido de hidrógeno se reduce desde un primer valor determinado al menos un día después del tratamiento con peróxido de hidrógeno de las fibras reticuladas con poli(ácido acrílico) hasta un segundo valor subsiguiente determinado hasta 21 días después del tratamiento con peróxido de hidrógeno.

15 Los conceptos, características, métodos y configuraciones de componentes que se han descrito brevemente antes se aclaran con referencia a la descripción detallada a continuación.

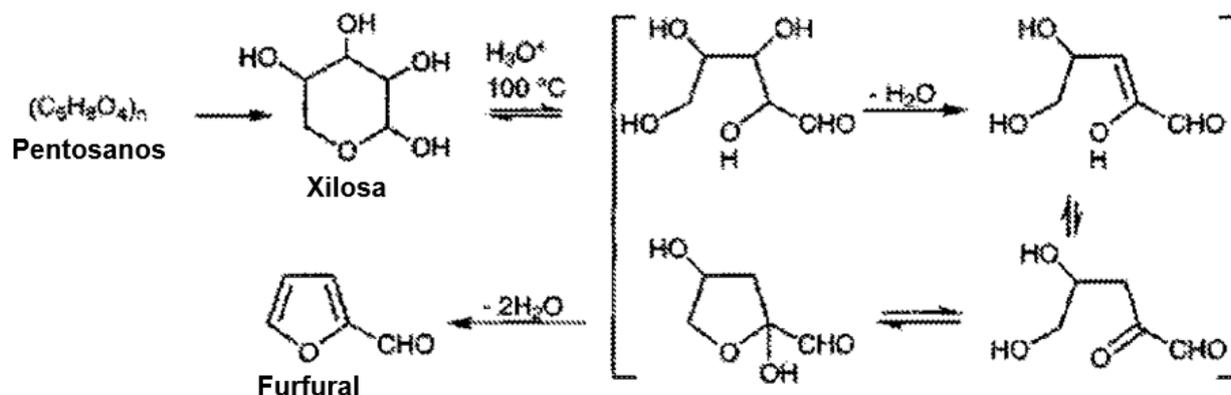
### Descripción detallada

20 La referencia a lo largo de esta descripción a "realización" o "una realización", y así sucesivamente, indica que un aspecto, etapa, técnica, método u otra característica particular descrita en relación con la realización está incluida en al menos una realización. Sin embargo, las referencias a "realización" o "una realización" no se refieren necesariamente a la misma realización. Además, los aspectos, etapas, técnicas, métodos y otras características particulares se pueden combinar de cualquier manera adecuada en una o más realizaciones.

Todas las referencias citadas en esta descripción se incorporan expresamente en el presente documento por referencia en su totalidad.

25 Como se ha indicado antes, aunque se ha identificado un olor a "quemado" como una característica específica de las fibras celulósicas reticuladas con ácido cítrico, se ha sabido que el mal olor también acompaña a las fibras celulósicas reticuladas con ácidos policarboxílicos poliméricos, tales como el poli(ácido acrílico).

30 Se encuentra que el furfural en las fibras de celulosa reticuladas con ácidos policarboxílicos poliméricos se reduce por tratamiento con peróxido de hidrógeno de las fibras después de la reticulación. En una realización, el grado de reducción de furfural aumenta cuando se usa peróxido de hidrógeno en ausencia de hidróxido de sodio u otros agentes alcalinos en relación con el grado de reducción de furfural en presencia de dichos agentes. También se encuentra inesperadamente que una reducción en los niveles de furfural va acompañada de una fuerte reducción del mal olor asociado con las fibras. Por consiguiente, se teoriza que el furfural es el principal compuesto orgánico volátil odorífero que causa el mal olor, y que el tratamiento con peróxido de hidrógeno reemplaza el compuesto con productos de reacción que imparten un olor limpio y fresco. La hemicelulosa, que acompaña a las fibras de celulosa obtenidas de la madera durante el procedimiento de fabricación de pasta, se considera la fuente principal para la generación de furfural durante el tratamiento térmico (p. ej., curado) de las fibras de celulosa, de acuerdo con el siguiente mecanismo propuesto.



40 Por lo tanto, en un aspecto, la presente descripción proporciona realizaciones de fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) tratadas posteriormente con peróxido de hidrógeno, en donde la cantidad de furfural en las fibras reticuladas con poli(ácido acrílico) tratadas, se reduce desde un primer valor determinado al menos un día después del tratamiento de las fibras reticuladas con poli(ácido acrílico) a un segundo valor subsiguiente determinado hasta 21 días después del tratamiento.

También se encuentra que, en algunos casos, la reducción de furfural con peróxido de hidrógeno en ausencia de un agente alcalino como el hidróxido de sodio es más pronunciada en comparación con el tratamiento posterior con peróxido de hidrógeno en presencia de dicho agente alcalino. Por lo tanto, contrariamente a lo esperado, se encontró que el ajuste del pH de las fibras reticuladas a al menos 5,5, tal como por el uso de un agente alcalino tal como hidróxido de sodio, no es necesario para lograr la reducción de furfural y del mal olor que acompaña, reduciendo así potencialmente el uso de (o la necesidad de) dichos agentes en el procedimiento de blanqueo.

Las fibras reticuladas con poli(ácido acrílico) blanqueadas descritas en el presente documento están hechas de fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico). Estas fibras celulósicas reticuladas se obtienen por tratamiento de fibras celulósicas con una cantidad de un agente de reticulación de poli(ácido acrílico) para proporcionar fibras celulósicas reticuladas intrafibras que tienen un volumen aumentado.

Las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) y los métodos para fabricar fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) se describen en los documentos US5549791, US5998511, US6306251, por ejemplo, y las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) blanqueadas se describen en el documento US7513973.

Las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) se pueden preparar aplicando poli(ácido acrílico) a las fibras celulósicas en una cantidad suficiente para lograr la reticulación intrafibras. La cantidad aplicada a las fibras celulósicas puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso basado en el peso total de las fibras. En una realización, se aplica el agente de reticulación en una cantidad de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 por ciento en peso basado en el peso total de fibras secas.

Las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) se pueden preparar usando un catalizador de reticulación. Los catalizadores adecuados pueden incluir sales ácidas, sulfato de amonio y sales de metales alcalinos de ácidos que contienen fósforo. En un ejemplo, el catalizador de reticulación es hipofosfito de sodio. La cantidad de catalizador utilizada puede variar de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 por ciento en peso, basado en el peso total de fibras secas.

Aunque están disponibles de otras fuentes, las fibras celulósicas útiles para fabricar las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) blanqueadas de acuerdo con la presente descripción proceden principalmente de pasta de madera. Las fibras de pasta de madera adecuadas para usar con la invención se pueden obtener a partir de procedimientos químicos bien conocidos tales como los procedimientos kraft y al sulfito, con o sin blanqueo posterior. Las fibras de pasta también se pueden procesar por métodos termomecánicos, quimiatermomecánicos, o combinaciones de los mismos. Por lo general, la fibra de pasta se produce por métodos químicos, aunque se pueden usar fibras de madera molida, fibras de pasta de madera recicladas o secundarias, y fibras de pasta de madera blanqueadas o sin blanquear. Se prepara un material de partida adecuado a partir de especies de madera de coníferas de fibra larga, tales como pino amarillo, abeto de Douglas, píceas y abeto de Hemlock. Los detalles de la producción de fibras de pasta de madera son conocidos por los expertos en la materia. Las fibras adecuadas están disponibles en el mercado en varias compañías, incluyendo la Weyerhaeuser Company. Por ejemplo, las fibras de celulosa adecuadas producidas a partir de pino amarillo que se pueden usar para hacer la presente invención están disponibles en Weyerhaeuser Company bajo las designaciones CF416, CF405, NB416, NF405, FR416 y FR516.

Las fibras de pasta de madera adecuadas para usar de acuerdo con la presente descripción también se pueden tratar previamente antes de usar. Este pretratamiento puede incluir tratamiento físico, tal como someter las fibras a vapor o tratamiento químico. Aunque no debe interpretarse como una limitación, los ejemplos de pretratamiento de fibras incluyen la aplicación de retardantes de fuego a las fibras y tensioactivos u otros líquidos, tales como disolventes, que modifican la química de la superficie de las fibras. Otros pretratamientos incluyen la incorporación de antimicrobianos, pigmentos y agentes densificantes o de ablandamiento. También se pueden usar fibras pretratadas con otros productos químicos, tales como resinas termoplásticas o termoendurecibles. Otro tipo de pretratamiento físico es someter las fibras a plasma, incluyendo descarga de corona, para mejorar el procedimiento de impregnación del agente de reticulación. También se pueden usar combinaciones de pretratamientos.

Las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) adecuadas para usar de acuerdo con la presente descripción se pueden preparar mediante un sistema y aparato como se describe en el documento US5447977, por ejemplo. La siguiente descripción del procedimiento de reticulación se refiere a este sistema como un ejemplo ilustrativo, aunque se puede emplear cualquier sistema adecuado. Brevemente, el sistema incluye un dispositivo de transporte para transportar una malla o banda de fibras de celulosa a través de una zona de tratamiento de fibras; un aplicador para aplicar una sustancia de tratamiento desde una fuente a las fibras en la zona de tratamiento de fibras; un fibrizador para separar las fibras de celulosa individuales que comprende la malla para formar una producción de fibras compuesta de fibras de celulosa sustancialmente sin romper y esencialmente individuales; un secador acoplado al fibrizador para evaporación instantánea de la humedad residual; y una zona de temperatura controlada para el calentamiento adicional de fibras y un horno para curar el agente de reticulación, para formar fibras reticuladas individualizadas curadas y secas.

Como se usa en el presente documento, el término "malla" se refiere a cualquier estructura de lámina no tejida que comprende fibras de celulosa u otras fibras que no están unidas covalentemente entre sí. Las fibras incluyen fibras

obtenidas de pasta de madera u otras fuentes que incluyen trazo de algodón, cáñamo, hierba, caña, tallos de maíz, hojas de maíz u otras fuentes adecuadas de fibras de celulosa que pueden colocarse en una lámina. La malla de fibras de celulosa está preferiblemente en forma de lámina extendida, y puede ser una de varias láminas embaladas de tamaño discreto o puede ser un rollo continuo.

5 Cada malla de fibras de celulosa es transportada por un dispositivo de transporte, por ejemplo, una cinta transportadora o una serie de rodillos motores. El dispositivo de transporte lleva las mallas a través de la zona de tratamiento de las fibras. En la zona de tratamiento de las fibras, se aplica una disolución de agente de reticulación a la malla de fibras de celulosa. La disolución de agente de reticulación se aplica a una o ambas superficies de la malla usando cualquiera de una variedad de métodos conocidos en la técnica, que incluyen pulverización, laminado  
10 o inmersión. Una vez que se ha aplicado la disolución del agente de reticulación a la malla, la disolución se puede distribuir uniformemente por toda la malla, por ejemplo, pasando la malla a través de un par de rodillos.

Después de que las fibras de la malla se hayan tratado con el agente de reticulación, la malla impregnada se fibriza alimentando la malla a través de un molino de martillos. El molino de martillos desintegra la malla en sus componentes de fibras de celulosa individuales, que luego son transportadas por aire a través de una unidad de  
15 secado para eliminar la humedad residual. En una realización preferida, la malla fibrosa se fibriza en húmedo.

La pasta tratada resultante después se transporta por aire a través de una zona de calentamiento adicional (p. ej., un secador) para llevar la temperatura de la pasta a la temperatura de curado. En una realización, el secador incluye una primera zona de secado para recibir las fibras y eliminar la humedad residual de las fibras mediante un método de secado instantáneo, y una segunda zona de calentamiento para curar el agente de reticulación, para permitir que  
20 se complete la reacción química (esterificación, en esta realización). Alternativamente, en otra realización, las fibras tratadas son sopladas a través de un secador instantáneo para eliminar la humedad residual, se calientan a una temperatura de curado y luego se transfieren a un horno donde las fibras tratadas posteriormente se curan. En general, las fibras tratadas se secan y después se curan durante un tiempo suficiente y a una temperatura suficiente para lograr la reticulación. Típicamente, las fibras se secan en horno y se curan durante aproximadamente 1 a  
25 aproximadamente 20 minutos a una temperatura de aproximadamente 120°C a aproximadamente 200°C. El pH de las fibras es en general aproximadamente de 4,5 a 5.

Típicamente sigue una etapa de blanqueo a la etapa de curado. En un aspecto, esta descripción proporciona métodos para fabricar fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) blanqueadas. En dichos métodos, las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) se tratan posteriormente, es decir, se tratan después de que se completa la reacción de reticulación y las fibras se curan, con uno o más agentes blanqueadores para proporcionar  
30 fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) que tienen cantidades reducidas de furfural y reducido el mal olor que acompaña.

El agente blanqueador se aplica a las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico). En una realización, el agente blanqueador es peróxido de hidrógeno. En otra realización, el agente blanqueador es una combinación de peróxido de hidrógeno e hidróxido de sodio. Otros posibles agentes blanqueadores incluyen peroxiácidos (p. ej., ácido peracético), peróxido de sodio, dióxido de cloro, clorito de sodio e hipoclorito de sodio. También se puede usar una mezcla de agentes blanqueadores. Debido a preocupaciones medioambientales y de salud, en general se prefieren los agentes blanqueadores distintos de los que contienen cloro.  
35

Las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) se pueden tratar con aproximadamente 0,045 kg (0,1 libras) a aproximadamente 9,07 kg (20 libras) de peróxido de hidrógeno por tonelada métrica de fibra secada al aire. Una tonelada métrica seca al aire, también conocida como "ADMT" (2204,6 lb, o 1000 kg), es una medida de peso para la pasta de madera. Según los estándares TAPPI, una tonelada métrica seca al aire tiene un contenido de sólidos secos (fibra) de 90%. Por lo tanto, el intervalo mencionado antes corresponde de aproximadamente 0,005% en peso a aproximadamente 1,01% en peso de producto químico en la pasta ("COP"). En algunas realizaciones, las fibras se tratan con de aproximadamente 1,36 kg (3 libras) a aproximadamente 4,54 kg (10 libras) de peróxido de hidrógeno por ADMT de fibra (de aproximadamente 0,15% en peso a aproximadamente 0,5% en peso de COP). En algunas realizaciones, las fibras se tratan con aproximadamente 2,27 kg (5 libras) de peróxido de hidrógeno por ADMT de fibra (aproximadamente 0,25% en peso de COP). La cantidad de peróxido de hidrógeno puede, en algunos entornos, estar limitada por factores tales como la práctica segura de manipulación de productos químicos, método(s) de aplicación, aparatos de aplicación, etc. Sin embargo, la descripción no está tan limitada y abarca cualquier nivel de peróxido de hidrógeno eficaz para reducir los niveles de furfural en las fibras de celulosa reticuladas con poli(ácido acrílico).  
40  
45  
50

En una realización del método, el agente blanqueador se aplica a fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) inmediatamente después del curado, pulverizando peróxido de hidrógeno sobre las fibras por cualquier medio adecuado. En condiciones de laboratorio, esto se puede lograr pulverizando fibras reticuladas con poli(ácido acrílico) humedecidas colocadas en una bolsa sellable de aluminio Mylar con una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno. En condiciones de fábrica, esto se puede lograr pulverizando una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno en una corriente de aire que contiene fibras reticuladas con poli(ácido acrílico). Se puede usar cualquier método de aplicación adecuado.  
55

En algunas realizaciones, el peróxido de hidrógeno se aplica a fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) en presencia de agentes alcalinos tales como hidróxido de sodio. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se pueden aplicar hasta 2,27 kg (5 libras) de hidróxido de sodio por ADMT de fibra a las fibras junto con el peróxido de hidrógeno. En otras realizaciones, el peróxido de hidrógeno se aplica en ausencia de hidróxido de sodio, y/o en ausencia de cualquier agente alcalino y otros agentes de blanqueo. En dichas realizaciones, el pH de la disolución de peróxido de hidrógeno aplicada a las fibras está entre aproximadamente 4,5 y 5. Como se muestra a continuación, se observó que el contenido de furfural, en algunos experimentos, se reducía en mayor medida después de la aplicación de peróxido de hidrógeno en ausencia de hidróxido de sodio, en comparación con la aplicación de peróxido de hidrógeno en presencia de hidróxido de sodio. En algunas realizaciones, el peróxido de hidrógeno se aplica solo a fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico), es decir, en ausencia de cualquier otro compuesto químico o reactivo además del agua.

La cantidad o contenido de furfural se puede medir por cualquier método adecuado, tal como los métodos GC-FID estándar o de otro tipo, y la reducción del contenido de furfural se puede calcular comparando el contenido medido en dos (o más) momentos diferentes después de que se genere inicialmente furfural. Debido a las diferentes velocidades de reacción de la generación inicial de furfural y la posterior reducción de furfural, se descubrió que las mediciones de furfural se tomaban mejor en dos puntos entre 1 y 21 días después del tratamiento con peróxido de hidrógeno. Por ejemplo, en condiciones de fábrica, es típico que las fibras curadas, después de blanqueo se embalen mientras todavía retienen el calor de la etapa de curado, y por lo tanto es posible que este calor residual pueda prolongar la reacción de generación de furfural (incluso después del tratamiento de peróxido de hidrógeno e inicio de la reacción de reducción de furfural) hasta que las fibras se han enfriado. Por consiguiente, las mediciones iniciales de furfural se tomaban al menos un día después del tratamiento con peróxido de hidrógeno. Las mediciones de furfural posteriores se tomaban después de dejar que las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) blanqueadas envejecieran, para asegurar el tiempo suficiente para que la reducción por el peróxido de hidrógeno del contenido de furfural alcance el equilibrio. En un entorno de producción, el envejecimiento puede tener lugar a medida que las fibras se procesan o manipulan después del tratamiento. Por ejemplo, en condiciones de fábrica, después del blanqueo, las fibras reticuladas se transportan típicamente a un dispositivo de embalado en el que las fibras del producto se embalan y envuelven antes del envío.

Las realizaciones de ejemplo mencionadas antes ilustran cualquiera de una serie de métodos de aplicación adecuados, así como combinaciones de los mismos, todos los cuales se entiende que están abarcados por la presente descripción.

Los siguientes ejemplos describen realizaciones ilustrativas, no limitantes y métodos de tratamiento posterior con peróxido de hidrógeno de fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) en cantidades efectivas para reducir la cantidad de furfural (y el mal olor que acompaña) en las fibras reticuladas.

#### Ejemplo 1

Se prepararon muestras de fibras de celulosa reticuladas con poli(ácido acrílico) a escala de laboratorio tratando fibras de pasta kraft de pino amarillo (CF416, Weyerhaeuser Co.) con poli(ácido acrílico) (Aquaset 1676, Dow). Todas las muestras se trataron con una disolución de reticulación convencional y se curaron a 193°C (380°F) durante 5 minutos. Las fibras curadas se volvieron a humedecer ya sea con agua destilada (como control) o con agua que contenía el agente de blanqueo peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en concentraciones de 1,13, 2,27, 3,40 y 4,54 kg/ADMT de fibra (2,5, 5,0, 7,5 y 10,0 lb/ADMT, respectivamente). El pH del agua destilada era 4,46, y el de las respectivas disoluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> era 4,93, 4,72, 4,80 y 4,65.

El siguiente procedimiento que usaba un equipo de GC-FID, se usó para medir la cantidad de furfural generado en las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) y su reducción después de la aplicación de agente blanqueador, es decir, peróxido de hidrógeno.

Se insertó un gramo de la muestra de pasta en un vial de 20 ml, se tapó y se calentó durante 10 minutos a 85°C en un inyector de espacio de cabeza (HP 7694). Los compuestos volátiles se expulsan fuera de la pasta al espacio de cabeza en forma de vapores. El inyector del espacio de cabeza inyecta la muestra de gas, a través de un bucle de muestra de 0,5 ml, a un cromatógrafo de gases (GC) HP 5890 Serie II. Una columna de 30 metros de Megabore (DB624 0,054 mm de DI, espesor de película de 3,0 micrómetros) separa los compuestos mediante una combinación de punto de ebullición, peso molecular y presión de vapor, a medida que el horno del GC se calienta, los compuestos eluyen de la columna y son detectados por un detector de ionización de llama (FID). El gráfico resultante está representado por picos distintos a lo largo del tiempo del análisis. Los datos son adquiridos por el software HP Chemstation y analizados por el software Thermo Target. El compuesto se identifica por su tiempo de retención único y la intensidad (el área del pico) indica la cantidad. Para el furfural, se usaron nueve concentraciones diferentes para generar una curva de calibración, con un intervalo de 0,02 - 12 µg/g (ppm). La curva de calibración tenía una regresión de R al cuadrado de 0,999.

Los niveles de furfural posteriores al tratamiento de las muestras se muestran en la Tabla 1, a continuación. El "día 0" indica el día de producción y el posterior tratamiento de blanqueo.

Tabla 1

Muestra	Tratamiento con blanqueador (kg (lb)/ADMT)		Cantidad de furfural ( $\mu\text{g/g}$ (ppm))			
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH	Día 0	Día 1	Día 5	Día 12
1A	0,0	0,0	2,9	-	-	-
1B	1,13 (2,5)	0,0	2,7	2,5	2,3	1,3
1C	2,27 (5,0)	0,0	2,5	2,3	2,1	1,2
1D	3,40(7,5)	0,0	2,4	2,4	2,2	1,9
1E	4,54 (10,0)	0,0	2,2	2,1	1,9	1,7

5 El contenido de furfural de las muestras tratadas (1B, 1C, 1D y 1E) en el día 1, en comparación con el de la muestra de control no tratada (1A), en general disminuía a medida que aumentaba la cantidad de peróxido de hidrógeno aplicado, con reducciones de aproximadamente 14%, 21%, 17% y 28% observadas en los niveles de fibra de 1,13, 2,27, 3,40 y 4,54 kg/ADMT (2,5, 5,0, 7,5 y 10,0 lb/ADMT), respectivamente.

Con el envejecimiento, se observó la mayor cantidad de reducción de furfural en las muestras 1B y 1C, a los niveles de fibra de 1,13 y 2,27 kg/ADMT (2,5 y 5,0 lb/ADMT), respectivamente. En cada uno de estos dos niveles, el contenido de furfural se redujo en aproximadamente 48% entre el día 1 y el día 12.

10 En general, la reducción de furfural en comparación con la muestra de control no tratada (1A) era mayor en las muestras 1B y 1C, a los niveles de fibra de 1,13 y 2,27 kg/ADMT (2,5 y 5,0 lb/ADMT), respectivamente, el día 12. A estos niveles, el contenido de furfural se redujo en la muestra 1B en aproximadamente 55% en comparación con la muestra de control no tratada, y en la muestra 1C en aproximadamente 59% en comparación con la muestra de control no tratada.

#### 15 Ejemplo 2

20 Se prepararon muestras de fibras de celulosa reticuladas con poli(ácido acrílico) a escala de laboratorio de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1. Sin embargo, después del tratamiento con disolución de reticulación, las muestras se curaron a 193°C (380°F) durante 10 minutos con el fin de mejorar los niveles iniciales de furfural resultantes del curado. Las fibras curadas se volvieron a humedecer ya sea con agua (control) o con agua que contenía el agente de blanqueo peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en concentraciones de 1,13, 2,27, 3,40 y 4,54 kg/ADMT (2,5, 5,0, 7,5 y 10,0 lb/ADMT) de fibra. Algunas fibras curadas se trataron con agua que contenía H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (en concentraciones de 1,13 y 2,27 kg/ADMT (2,5 y 5,0 lb/ADMT) de fibra) e hidróxido sódico (NaOH) (en una concentración de 1,13 o 2,27 kg/ADMT (2,5 o 5,0 lb/ADMT) de fibra).

25 Los niveles de furfural posteriores al tratamiento de las muestras, determinados por el procedimiento de GC-FID descrito en el Ejemplo 1, se muestran en la Tabla 2, a continuación.

Tabla 2

Muestra	Tratamiento con blanqueador kg (lb)/ADMT		Cantidad de furfural ( $\mu\text{g/g}$ (ppm))			
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH	Día 0	Día 1	Día 7	Día 14
2A	0,0	0,0	6,5	-	-	-
2B	1,13 (2,5)	0,0	4,4	4,4	3,5	3,1
2C	1,13 (2,5)	1,13 (2,5)	4,4	4,2	3,4	2,9
2D	2,27 (5,0)	0,0	4,7	4,2	3,7	3,1
2E	2,27 (5,0)	1,13 (2,5)	4,8	4,3	3,4	3,6
2F	2,27 (5,0)	2,27 (5,0)	3,9	3,9	3,5	3,2
2G	3,40 (7,5)	0,0	4,2	3,5	3,1	2,9
2H	4,54 (10,0)	0,0	2,8	3,2	3,3	2,5

5 Nuevamente, el contenido de furfural de las muestras tratadas en general disminuía a medida que aumentaba la cantidad de peróxido de hidrógeno aplicado, comparando los valores del día 1 con los de la muestra de control no tratada (2A), con reducciones que varían desde aproximadamente 32% (en la muestra 2B) hasta aproximadamente 51% (en la muestra 2H). El contenido de furfural el día 1 era ligeramente menor en las muestras tratadas con hidróxido de sodio además del peróxido de hidrógeno, en comparación con las muestras tratadas con la misma cantidad de peróxido de hidrógeno solo.

10 Con el envejecimiento, como con el Ejemplo 1, la mayor cantidad de reducción de furfural se observó en los niveles de fibra de 1,13 y 2,27 kg/ADMT (2,5 y 5,0 lb/ADMT). En la parte inferior de estos niveles, el grado de reducción de furfural del día 1 al día 14 era ligeramente mayor en la presencia de hidróxido de sodio: aproximadamente 30% en la muestra 2B (tratada con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solo) frente a aproximadamente 31% en la muestra 2C (tratada con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de NaOH). Sin embargo, en el mayor de estos niveles, el grado de reducción de furfural después del día 1 era menor en presencia de hidróxido de sodio: aproximadamente 26% en la muestra 2D (tratada con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solo) frente a aproximadamente 21% y 18% en las muestras 2E y 2F, respectivamente (tratadas con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en presencia de 1,13 y 2,27 kg (2,5 y 5,0 libras) de NaOH por ADMT de fibra, respectivamente).

15 En general, en el Ejemplo 2, la reducción de furfural en comparación con la muestra de control no tratada (2A) era mayor en la muestra 2H (con 4,54 kg/ADMT (10,0 lb/ADMT) de fibra) el día 14, a aproximadamente 62%.

Ejemplo 3

20 Se realizó una prueba de fábrica para aplicar niveles variables de peróxido de hidrógeno a las fibras de celulosa reticuladas con poli(ácido acrílico) producidas en la fábrica de fibras modificadas de Columbus de Weyerhaeuser Company en Columbus, MS. Las fibras reticuladas con poli(ácido acrílico) se produjeron a partir de fibras de pasta kraft de pindo amarillo (CF416, Weyerhaeuser Co.). Se usó agua, que contenía el agente de blanqueo peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en concentraciones de 1,13, 1,59 y 2,27 kg/ADMT (2,5, 3,5, y 5,0 lb/ADMT) de fibra, para volver a humedecer fibras curadas, por pulverización de la disolución en una corriente de aire que contenía las fibras curadas.

25 Las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) se curaron en un recipiente de curado a una temperatura de aproximadamente 182°C (360°F) durante aproximadamente 4,5 - 5 minutos.

Los niveles de furfural posteriores al tratamiento de las muestras, determinados por el procedimiento de GC-FID descrito en el Ejemplo 1, se muestran en la Tabla 3, a continuación.

Tabla 3

Muestra	Tratamiento con blanqueador (kg (lb)/ADMT)		Cantidad de furfural (µg/g (ppm))		
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	NaOH	Día 1	Día 7	Día 21
3A	0,0	0,0	1,8	-	-
3B	1,13 (2,5)	0,0	1,507	1,307	1,163
3C	1,59 (3,5)	0,0	1,093	0,917	0,748
3D	2,27 (5,0)	0,0	0,760	0,570	0,393

30 De acuerdo con los Ejemplos 1 y 2, el contenido de furfural de las muestras tratadas disminuía a medida que aumentaba la cantidad de peróxido de hidrógeno aplicado en la prueba de fábrica, comparando los valores del día 1 con los de la muestra de control no tratada (3A), con reducciones que varían de aproximadamente 16,3% a aproximadamente el 57,8%.

35 Con el envejecimiento, la mayor cantidad de reducción de furfural después del día 1 se observó en el nivel de 2,27 kg/ADMT (5,0 lb/ADMT) de fibra, de aproximadamente 48,3%. La reducción de furfural en los niveles más bajos era de aproximadamente 31,6% con 1,59 kg/ADMT (3,5 lb/ADMT) de nivel de fibra, y aproximadamente 22,8% con 1,13 kg/ADMT (2,5 lb/ADMT) de nivel de fibra.

40 En general, en la prueba de fábrica, la reducción de furfural el día 21 en comparación con la muestra de control no tratada (3A) era aproximadamente 35,4% en la muestra 3B (con 1,13 kg/ADMT (2,5 lb/ADMT) de fibra), aproximadamente 58,4% en la muestra 3C (con 1,59 kg/ADMT (3,5 lb/ADMT) de fibra), y aproximadamente 78,2% en la muestra 3D (con 2,27 kg/ADMT (5,0 lb/ADMT) de fibra).

45 Las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) blanqueadas producidas de acuerdo con la presente descripción son adecuadas para incorporar en una variedad de productos, que incluyen, por ejemplo, cartón, pañuelos de papel, toallas y toallitas, y productos absorbentes para el cuidado personal, tales como pañales para

5 bebés, productos para la incontinencia y productos para el cuidado femenino. Por lo tanto, en otro aspecto, la descripción proporciona productos absorbentes que incluyen toallitas, toallas y pañuelos de papel, así como pañales para bebés, productos para la incontinencia de adultos y productos de higiene femenina que incluyen fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) blanqueadas con niveles reducidos de furfural y del mal olor que acompaña.

10 Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito con referencia a los principios operativos anteriores y ejemplos y realizaciones ilustrados, será evidente para los expertos en la técnica que se pueden hacer varios cambios en forma y detalle sin apartarse del espíritu y alcance de la invención. La presente invención se pretende que abarque todas las alternativas, modificaciones y variaciones que caen dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para reducir el contenido de furfural de fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico), comprendiendo el método aplicar solo peróxido de hidrógeno, en una etapa de blanqueo posterior a una etapa de curado, a fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) en una cantidad de 0,045 a 9,07 kg (0,1 a 20 libras) por ADMT de fibra y a un pH de entre 4,5 y 5, en donde la cantidad de furfural en las fibras reticuladas tratadas se reduce de un primer valor determinado al menos un día después del tratamiento de las fibras reticuladas a un segundo valor subsiguiente determinado hasta 21 días después del tratamiento.
- 5 2. El método de la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno se aplica a las fibras en una cantidad de 1,36 a 4,54 kg (3,0 a 10 libras) por ADMT de fibra.
- 10 3. El método de la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno se aplica a las fibras en una cantidad de 2,27 kg (5 libras) por ADMT de fibra.
4. El método de la reivindicación 1, en donde el peróxido de hidrógeno se aplica pulverizando el peróxido de hidrógeno solo en una corriente de aire que contiene las fibras reticuladas.
- 15 5. El método de la reivindicación 1, en donde la reducción de furfural del primer valor al segundo valor es al menos aproximadamente 25%.
6. El método de la reivindicación 1, en donde la reducción de furfural es al menos 55% en comparación con las fibras celulósicas reticuladas con poli(ácido acrílico) no tratadas.
7. El método de la reivindicación 1, que comprende además dejar que las fibras reticuladas envejezcan hasta 21 días después de la aplicación de peróxido de hidrógeno.