

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 752 755**

51 Int. Cl.:

D21C 9/10 (2006.01)

D21C 9/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2010 PCT/US2010/036763**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.12.2010 WO10138941**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2010 E 10724941 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2019 EP 2435629**

54 Título: **Celulosa modificada de fibra química kraft y métodos de producción y uso de la misma**

30 Prioridad:

28.05.2009 US 182000 P

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

06.04.2020

73 Titular/es:

GP CELLULOSE GMBH (100.0%)

Grafenauweg 4

6300 Zug, CH

72 Inventor/es:

NONNI, ARTHUR, J.;

COURCHENE, CHARLES, E.;

SLONE, CHRISTOPHER, MICHAEL y

ABITZ, PETER, R.

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 752 755 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

Celulosa modificada de fibra química kraft y métodos de producción y uso de la misma

5 Campo técnico

Esta descripción se refiere a la modificación química de fibra de celulosa. Más particularmente, esta descripción se refiere a fibra de celulosa químicamente modificada derivada de pasta kraft blanqueada, que presenta un conjunto único de características, mejorando su rendimiento con respecto a la fibra de celulosa estándar derivada de pasta kraft, y haciéndola útil en aplicaciones que hasta este momento se limitaban a fibras costosas (p. ej., algodón o pulpa de sulfito de alto contenido de alfa). Específicamente, la fibra kraft blanqueada químicamente modificada puede presentar una o más de las siguientes características beneficiosas, que incluyen, pero que no se limitan a, control mejorado del olor, capacidad de compresión mejorada y/o brillo mejorado. La fibra kraft blanqueada químicamente modificada puede presentar una o más de estas características beneficiosas, a la vez que mantiene una o más características adicionales de la fibra kraft blanqueada no modificada químicamente, por ejemplo, manteniendo la longitud y/o drenabilidad de la fibra.

Esta descripción se refiere, además, a fibra de celulosa químicamente modificada derivada de pasta kraft blanqueada de madera blanda y/o de madera dura que presente un bajo o ultra bajo grado de polimerización, resultando adecuada para usar como pulpa de pelusa en productos absorbentes, como materia prima de celulosa química en la producción de derivados de celulosa que incluyan éteres y ésteres de celulosa, y en productos de consumo. Como se utiliza en la presente memoria, "grado de polimerización" se puede abreviar como "DP". Esta descripción se refiere, además, a celulosa derivada de una fibra kraft modificada químicamente que tenga un grado de nivelación de polimerización menor de aproximadamente 80. De forma más específica, la fibra kraft modificada químicamente que se describe en la presente memoria, que presenta un grado bajo o ultra bajo de polimerización (denominada en la presente descripción como "LDP" o "ULD", por sus siglas en inglés), se puede tratar mediante hidrólisis ácida o alcalina para reducir adicionalmente el grado de polimerización a menos de aproximadamente 80, por ejemplo, a menos de aproximadamente 50, para hacerla adecuada para una variedad de aplicaciones posteriores.

Esta descripción también se refiere a métodos para producir la fibra mejorada que se describe. Esta descripción proporciona, en parte, un método para aumentar simultáneamente la funcionalidad carboxílica y aldehídica de las fibras kraft. La fibra, que se describe, se somete a un tratamiento de oxidación catalítica. En algunas realizaciones, la fibra se oxida con hierro o cobre y luego se blanquea, para proporcionar una fibra con características de brillo beneficiosas, por ejemplo, brillo comparable al de la fibra blanqueada estándar. Además, se describe al menos un proceso que puede proporcionar las características beneficiosas mejoradas mencionadas anteriormente, sin la introducción de etapas añadidas costosas para el tratamiento posterior de la fibra blanqueada. En esta realización menos costosa, la fibra puede tratarse en una sola etapa de un proceso kraft, tal como un proceso de blanqueo kraft. Otra realización se refiere a un proceso de blanqueo de cinco etapas que comprende una secuencia de D₀E1D1E2D2, donde la etapa cuatro (E2) comprende el tratamiento de oxidación catalítica.

Finalmente, esta descripción se refiere a productos de consumo, derivados de celulosa (que incluyen éteres y ésteres de celulosa) y celulosa microcristalina, todos producidos utilizando la fibra de celulosa modificada químicamente como se describe.

45 Antecedentes

La fibra de celulosa y sus derivados se usan ampliamente en papel, productos absorbentes, aplicaciones alimenticias o relacionadas con alimentos, productos farmacéuticos y en aplicaciones industriales. Las fuentes principales de fibra de celulosa son pasta de madera y algodón. La fuente de celulosa y las condiciones de procesamiento de celulosa, generalmente, dictan las características de la fibra de celulosa y, por lo tanto, la aplicabilidad de la fibra para determinados usos finales. Existe la necesidad de una fibra de celulosa que sea relativamente económica de procesar y a la vez altamente versátil, lo que permita su uso en una variedad de aplicaciones.

La celulosa existe, generalmente, como una cadena polimérica que comprende de cientos a decenas de miles de unidades de glucosa. Se conocen varios métodos para oxidar celulosa. En la oxidación de celulosa, los grupos hidroxilo de los glucósidos de las cadenas de celulosa pueden convertirse, por ejemplo, a grupos carbonilo, tales como grupos aldehído o grupos de ácido carboxílico. Dependiendo del método y condiciones de oxidación utilizados, el tipo, grado y ubicación de las modificaciones de carbonilo pueden variar. Se sabe que ciertas condiciones de oxidación pueden degradar a las propias cadenas de celulosa, por ejemplo, mediante la escisión de los anillos glicosídicos en la cadena de celulosa, dando como resultado una despolimerización. En la mayoría de los casos, la celulosa despolimerizada no sólo tiene una viscosidad reducida, sino que también tiene una longitud de fibra más corta que la del material celulósico inicial. Cuando la celulosa se degrada, tal como por despolimerización y/o por significativamente reducir la longitud de la fibra y/o la resistencia de la fibra, puede ser difícil de procesar y/o puede ser inadecuada para muchas aplicaciones posteriores. Persiste la necesidad de contar con métodos para modificar fibra de celulosa que puedan mejorar, tanto las funcionalidades de ácido carboxílico como las de aldehído, cuyos métodos no degradan la fibra de celulosa extensamente. Esta descripción proporciona métodos únicos que resuelven una o más de estas deficiencias.

Se han realizado varios intentos de oxidar la celulosa para proporcionar a la cadena de celulosa una funcionalidad tanto carboxílica como aldehídica, sin degradar la fibra de celulosa. En los métodos tradicionales de oxidación de celulosa puede ser difícil controlar o limitar la degradación de la celulosa cuando los grupos aldehído estén presentes en la celulosa. Los intentos previos para resolver estos problemas han incluido el uso de procesos de oxidación de múltiples etapas, por ejemplo, modificar del lugar específicamente ciertos grupos carbonilo en una etapa y oxidar otros grupos hidroxilo en otra etapa, y/o proporcionar agentes mediadores y/o agentes protectores, todos los cuales pueden suponer costes adicionales y productos secundarios a un proceso de oxidación de celulosa. Por lo tanto, existe la necesidad de contar con métodos para modificar celulosa que sean rentables y/o puedan llevarse a cabo en una sola etapa de un proceso, tal como un proceso kraft.

Esta descripción proporciona métodos novedosos que ofrecen amplias mejoras con respecto a métodos probados en la técnica anterior. Generalmente, la oxidación de las fibras de celulosa kraft, en la técnica anterior, se lleva a cabo después del proceso de blanqueo. Sorprendentemente, los inventores han descubierto que para la oxidación de fibras de celulosa es posible usar las etapas existentes de una secuencia de blanqueo, particularmente, la cuarta etapa de una secuencia de blanqueo de cinco etapas. Además, sorprendentemente, los inventores han descubierto que un catalizador de metal, especialmente un catalizador de hierro, podría utilizarse en la secuencia de blanqueo, para lograr esta oxidación sin interferir con el producto final, por ejemplo, porque el catalizador no permaneciera unido a la celulosa, lo que resultó en una eliminación más fácil de al menos parte del hierro residual antes del final de la secuencia de blanqueo de lo que se hubiera esperado, en base al conocimiento en la técnica. Además, inesperadamente, los inventores han descubierto que dichos métodos podrían llevarse a cabo sin degradar sustancialmente las fibras.

Se conoce en la técnica que la fibra de celulosa, incluyendo la pasta kraft, se puede oxidar con metales y peróxidos y/o perácidos. Por ejemplo, la celulosa se puede oxidar con hierro y peróxido ("Reacción de Fenton"). Véase Kishimoto y col., *Holzforschung*, vol. 52, no.° 2 (1998), págs. 180-184. Los metales y peróxidos, tales como en la reacción de Fenton, son agentes oxidantes relativamente económicos, lo que los hace, en cierto modo, deseables para aplicaciones a gran escala, tales como los procesos kraft. En el caso de la reacción de Fenton, se sabe que este método de oxidación puede degradar la celulosa bajo condiciones ácidas. Por lo tanto, no sería de esperar que la reacción de Fenton pudiera utilizarse en procesos kraft sin una extensa degradación de las fibras, por ejemplo, con una pérdida asociada de longitud de fibra, en condiciones ácidas. Para evitar la degradación de la celulosa, la reacción de Fenton se utiliza a menudo en condiciones alcalinas, donde la reacción de Fenton se inhibe drásticamente. Sin embargo, pueden existir inconvenientes adicionales debido al uso bajo condiciones alcalinas de la reacción de Fenton. Por ejemplo, la celulosa puede no obstante degradarse o decolorarse. En el procesado de pasta kraft, la fibra de celulosa se blanquea, frecuentemente, en secuencias de múltiples etapas, que tradicionalmente comprenden etapas blanqueadoras fuertemente ácidas y fuertemente alcalinas, incluyendo, al menos, una etapa alcalina al, o cerca del, final de la secuencia blanqueadora. Por lo tanto, contrario a lo que se conoce en la técnica, fue bastante sorprendente que la fibra que se oxidó con hierro en una etapa ácida de un proceso kraft de blanqueo, pudiera producir una fibra con propiedades químicas mejoradas, pero sin degradación o decoloración física.

Por lo tanto, existe la necesidad de una oxidación de coste bajo y/o de una sola etapa, que pudiera transmitir funcionalidades aldehído y carboxílicas a una fibra de celulosa, tal como una fibra derivada de pasta kraft, sin degradar extensamente la celulosa y/o hacer que la celulosa sea inadecuada para muchas aplicaciones posteriores. Además, persiste la necesidad de transmitir a la fibra de celulosa altos niveles de grupos carbonilo, tales como grupos de ácido carboxílico, cetona y aldehído. Por ejemplo, sería deseable utilizar un oxidante bajo condiciones que no inhiban la reacción de oxidación, a diferencia del uso del reactivo de Fenton a pH alcalino, por ejemplo, para transmitir altos niveles de grupos carbonilo. Los inventores de la presente han superado muchas dificultades de la técnica anterior, proporcionando métodos que cumplen estas necesidades.

Además de las dificultades para controlar la estructura química de los productos de oxidación de celulosa, y la degradación de esos productos, se sabe que el método de oxidación puede afectar a otras propiedades, que incluyen propiedades químicas y físicas y/o impurezas en los productos finales. Por ejemplo, el método de oxidación puede afectar al grado de cristalinidad, al contenido de hemicelulosa, al color y/o a los niveles de impurezas en el producto final. Finalmente, el método de oxidación puede afectar a la capacidad de procesar el producto de celulosa para aplicaciones industriales u otras.

El blanqueo de la pasta de madera se lleva a cabo, generalmente, con el objetivo de aumentar selectivamente la blancura o el brillo de la pasta, de forma típica, eliminando la lignina y otras impurezas, sin afectar negativamente a las propiedades físicas. El blanqueo de las pastas químicas, tales como las pastas kraft, requiere, generalmente, de varias etapas diferentes de blanqueo para lograr un brillo deseado con buena selectividad. Típicamente, una secuencia de blanqueo requiere de etapas que se llevan a cabo a intervalos alternantes de pH. Esta alternancia ayuda a eliminar las impurezas generadas en la secuencia de blanqueo, por ejemplo, solubilizando los productos de la descomposición de la lignina. Por lo tanto, en general, se espera que el usar una serie de etapas ácidas en una secuencia de blanqueo, tal como tres etapas ácidas en secuencia, no proporcione el mismo brillo que al alternar las etapas ácidas/alcalinas, tal como ácida-alcalina-ácida. Por ejemplo, una típica secuencia DEDED produce un producto más brillante que una secuencia DEDAD (donde A se refiere a un tratamiento con ácido). Por tanto, una secuencia que no tenga una etapa alcalina que intervenga, pero que produzca un producto con brillo comparable, no sería de esperar para un experto en la técnica.

Generalmente, aunque se sabe que ciertas secuencias de blanqueo pueden tener ventajas sobre otras en un proceso kraft, las razones detrás de cualquier ventaja son menos comprendidas. Con respecto a la oxidación, ningún estudio ha mostrado preferencia alguna por la oxidación en una etapa particular de una secuencia de múltiples etapas, o cualquier reconocimiento de que las propiedades de la fibra puedan verse afectadas por la etapas/tratamientos posteriores a la oxidación. Por ejemplo, la técnica anterior no describe preferencia alguna para una oxidación de etapa posterior sobre una oxidación de etapa anterior. En algunas realizaciones, la descripción proporciona métodos que se realizan de forma única en etapas particulares (p. ej., etapas posteriores de un proceso de blanqueo) que tienen ventajas en procesos kraft y que dan como resultado fibras con un conjunto único de características físicas y químicas.

Además, con respecto al brillo en un proceso de blanqueo kraft, se sabe que los metales, en particular los metales de transición, presentes de forma natural en la materia prima de pasta, son perjudiciales para el brillo del producto. Por lo tanto, las secuencias de blanqueo tienen como objetivo, frecuentemente, eliminar determinados metales de transición de un producto final, para conseguir un brillo objetivo. Por ejemplo, se pueden emplear quelantes para eliminar de una pasta el metal que se produce de manera natural. Por lo tanto, debido a que existe un énfasis en la eliminación de metales presentes de forma natural en la pasta, un experto en la técnica no agregaría, generalmente, ningún metal a una secuencia de blanqueo, ya que aumentaría las dificultades para lograr un producto más brillante.

Con respecto al hierro, además, el añadir este material a una pasta da lugar a una decoloración significativa, equivalente a la decoloración que ocurre cuando, por ejemplo, se quema papel. Esta decoloración, como la decoloración del papel quemado, hasta ahora se pensaba que no era reversible. Por lo tanto, se esperaba que tras decolorar una pasta de madera con hierro añadido, la pasta sufriría una pérdida permanente de brillo que no podría recuperarse con blanqueo adicional.

Por lo tanto, aunque se sabe que el hierro o el cobre y el peróxido pueden oxidar la celulosa de forma económica, hasta ahora no se habían empleado en los procesos de blanqueo de pasta de una manera que lograra un brillo comparable con una secuencia estándar que no utilizase una etapa de oxidación de hierro o de cobre. En general, se ha evitado su uso en procesos de blanqueo de pasta. Sorprendentemente, los inventores han superado estas dificultades y, en algunas realizaciones, proporcionan un método novedoso para oxidar la celulosa de forma económica con hierro o con cobre en procesos de blanqueo de pasta. En algunas realizaciones, los métodos descritos en la presente memoria producen productos que tienen características muy sorprendentes y contrarias a aquellas que se predecían, en base a las enseñanzas de la técnica anterior. Por lo tanto, los métodos de la descripción pueden proporcionar productos que son superiores a los productos de la técnica anterior, y pueden producirse con costes más eficientes.

Por ejemplo, en la técnica se entiende, generalmente, que los metales, tales como hierro, se unen bien a la celulosa y no pueden eliminarse mediante un lavado normal. Típicamente, el eliminar hierro de la celulosa es difícil y costoso, y requiere etapas adicionales de procesamiento. Se sabe que la presencia de altos niveles de hierro residual en un producto de celulosa presenta varios inconvenientes, particularmente en aplicaciones de pasta y fabricación de papel. Por ejemplo, el hierro puede provocar la decoloración del producto final y/o puede no ser adecuado para aplicaciones en las que el producto final esté en contacto con la piel, tal como en pañales y apósitos para heridas. Por lo tanto, se esperaba que el uso de hierro en un proceso de blanqueo kraft experimentase una serie de inconvenientes.

Hasta ahora, el tratamiento por oxidación de la fibra kraft para mejorar la funcionalidad ha estado, frecuentemente, limitado al tratamiento de oxidación tras el blanqueo de la fibra. Además, los procesos conocidos para hacer a una fibra más aldehídica también causan una pérdida concomitante en el brillo o la calidad de la fibra. Además, los procesos conocidos que dan como resultado una funcionalidad aldehídica mejorada de la fibra, también resultan en una pérdida de funcionalidad carboxílica. Los métodos de esta descripción no experimentan uno o más de estos inconvenientes.

La fibra kraft, producida por un método químico de formación de pasta kraft, proporciona una fuente económica de fibra de celulosa que, generalmente, mantiene su longitud de fibra durante la formación de pasta y, generalmente, proporciona productos finales con buenas características de brillo y de resistencia. Como tal, se utiliza ampliamente en aplicaciones de papel. Sin embargo, la fibra kraft estándar tiene una aplicabilidad limitada en aplicaciones posteriores, tales como la producción de derivado de celulosa, debido a la estructura química de la celulosa que resulta del proceso estándar kraft de blanqueo y formación de pasta. En general, la fibra kraft estándar contiene demasiada hemicelulosa residual y otros materiales de origen natural que pueden interferir con la modificación física y/o química subsiguiente de la fibra. Además, la fibra kraft estándar tiene una funcionalidad química limitada y es, generalmente, rígida y no altamente comprimible.

La naturaleza rígida y gruesa de la fibra kraft puede requerir de la estratificación o del añadido de diferentes tipos de materiales, tales como algodón, en aplicaciones que precisan contacto con la piel humana, por ejemplo, pañales, productos higiénicos y productos de papel tisú. Por tanto, puede ser deseable proporcionar una fibra de celulosa con mejor flexibilidad y/o suavidad para reducir el requisito de utilizar otros materiales, por ejemplo, en un producto multicapa.

La fibra de celulosa en aplicaciones que impliquen la absorción de desechos y/o fluidos corporales, por ejemplo, pañales, productos para adultos incontinentes, apósitos para heridas, toallas sanitarias y/o tampones, se expone a menudo a amoníaco, presente en los desechos corporales y/o en el amoníaco generado por las bacterias asociadas con los desechos y/o fluidos corporales. En tales aplicaciones puede ser deseable usar una fibra de celulosa que no sólo proporcione volumen y absorbencia, sino que también tenga propiedades de reducción de olor y/o antibacterianas,

p. ej., reducir el olor de los compuestos nitrogenados, tal como el amoníaco (NH_3). Hasta ahora, la modificación de la fibra kraft por oxidación para mejorar la capacidad de control del olor, conllevó sistemáticamente una disminución no deseada de brillo. Existe la necesidad de una fibra kraft modificada económica que presente buenas características de absorbencia y/o capacidades para controlar el olor, a la vez que mantenga buenas características de brillo.

En el mercado actual, los consumidores desean productos absorbentes, por ejemplo, pañales, productos para adultos incontinentes y toallas sanitarias, que sean más delgados. Los diseños de productos ultrafinos precisan menor peso de fibra y pueden sufrir de una pérdida de integridad de producto, si la fibra que se utiliza es demasiado corta. La modificación química de la fibra kraft puede resultar en una pérdida de longitud de fibra, haciendo que sea inaceptable para usar en ciertos tipos de productos, p. ej., productos ultrafinos. Más específicamente, la fibra kraft tratada para mejorar la funcionalidad aldehído, que se asocia con un mejor control del olor, puede sufrir una pérdida de longitud de fibra durante la modificación química, haciendo que sea inadecuada para usar en diseños de productos ultrafinos. Existe la necesidad de contar con una fibra económica que presente capacidad de compresión sin pérdida de longitud de fibra, lo que hace que sea adecuada de forma única para diseños ultrafinos (es decir, el producto mantiene una buena absorbencia, en base a la cantidad de fibra que puede comprimirse en un espacio más pequeño, a la vez que se mantiene la integridad del producto con menores pesos de fibra).

Tradicionalmente, las fuentes de celulosa que eran útiles en la producción de productos absorbentes o de papel tisú, no eran también útiles en la producción de los derivados de celulosa posteriores, tales como éteres de celulosa y ésteres de celulosa. La producción de derivados de celulosa de baja viscosidad a partir de materias primas de celulosa de alta viscosidad, tal como la fibra kraft estándar, requería de etapas adicionales de fabricación que ocasionaban un coste considerable añadido, y al mismo tiempo aportaban subproductos no deseados y reducían la calidad total del derivado de celulosa. Los línteres de algodón y las pulpas de sulfito de elevado contenido en celulosa alfa que, generalmente, tienen un alto grado de polimerización, se utilizan, generalmente, en la fabricación de derivados de celulosa, tales como éteres y ésteres de celulosa. Sin embargo, la producción de línteres de algodón y fibra de sulfito con un alto grado de polimerización y/o de viscosidad es costosa debido al coste del material de partida, en el caso del algodón; los altos costes de energía, químicos y ambientales de la formación de pasta y del blanqueo, en el caso de las pulpas de sulfito; y los amplios procesos purificadores necesarios, que concierne a ambos casos. Además del alto coste, hay una disminución de la oferta de pulpas de sulfito disponibles en el mercado. Por lo tanto, estas fibras son muy costosas y tienen una aplicación limitada para aplicaciones de pasta y de papel, por ejemplo, en donde se puede precisar un mayor DP o pastas de mayor viscosidad. Para los fabricantes de derivados de celulosa, estas pastas constituyen una parte significativa de su coste total de fabricación. Por lo tanto, existe la necesidad de contar con fibras de bajo coste, tales como una fibra kraft modificada, que pueda usarse en la producción de derivados de celulosa.

También existe la necesidad de materiales de celulosa económicos, que puedan usarse en la fabricación de celulosa microcristalina. La celulosa microcristalina es ampliamente utilizada en aplicaciones de alimentación, farmacéuticas, cosméticas e industriales, y es una forma cristalina purificada de celulosa parcialmente despolimerizada. Hasta ahora se ha limitado el uso de fibra kraft en la producción de celulosa microcristalina, sin añadir extensas etapas de procesamiento posteriores al blanqueo. La producción de celulosa microcristalina requiere, generalmente, de un material de partida celulósica altamente purificada que sea hidrolizada al ácido para eliminar segmentos amorfos de la cadena de celulosa. Véase la patente US-2.978.446 a Battista y col. y la patente US-5.346.589 a Braunstein y col. Un bajo grado de polimerización de las cadenas, tras eliminar los segmentos amorfos de la celulosa, denominado el "DP de nivelación", es, frecuentemente, un punto de partida de la producción de celulosa microcristalina, y su valor numérico depende principalmente de la fuente y del procesamiento de las fibras de celulosa. La disolución de los segmentos no cristalinos de la fibra kraft estándar, por lo general, degrada la fibra hasta un punto que la vuelve inadecuada para la mayoría de las aplicaciones, debido a al menos una de 1) impurezas restantes; 2) una falta de segmentos cristalinos suficientemente largos; ó 3) resulta en una fibra de celulosa que tiene un grado de polimerización demasiado alto, de forma típica en el intervalo de 200 a 400, para que fuera útil en la producción de celulosa microcristalina. La fibra kraft que tenga buena pureza y/o un valor menor de DP de nivelación, por ejemplo, sería deseable, ya que la fibra de calado puede proporcionar mayor versatilidad en la producción y las aplicaciones de celulosa microcristalina.

El documento DE19620241 describe un método para la deslignificación de material fibroso que comprende una suspensión acuosa de fibras, que tiene una consistencia de entre un 5 % y un 40 %, con un compuesto peroxi que se utiliza en cantidades de entre un 0,5 % y un 10 %, con respecto al material fibroso seco óseo, con un complejo de metales que incluye manganeso o hierro. El método se produce a un valor de pH de entre 7,5 y 13,5, y a una temperatura de reacción de entre 20 °C y 130 °C, con un tiempo de reacción de entre 15 y 360 minutos.

Las patentes US-2005/061455 y EP1862587 describen un método para la alteración de la morfología de fibras de celulosa, al someter a las fibras a un tratamiento con peróxido de metal activado por iones, aplicado bajo un pH de entre 1 y aproximadamente 9, y sometiendo las fibras tratadas a un tratamiento de refinado. La oxidación de las fibras puede ocurrir antes del blanqueo o después del blanqueo.

La patente WO2006/125517 describe un método para blanquear un sustrato con una solución acuosa de una sal soluble en agua de un catalizador de metal de transición preformado, junto con peróxido de hidrógeno. El catalizador de metal de transición es preferiblemente manganeso, y el sustrato puede oxidarse tras el proceso de blanqueo.

5 La patente US-6.432.266 describe un proceso para blanquear la pasta química para la fabricación de papel que comprende el deslignificado y blanqueo de pasta química que ha sido tratada mediante cocción con el uso simultáneo de dióxido de cloro, un peróxido, y al menos un catalizador de reacción, seleccionado del grupo que consiste en oxoácidos de los elementos de los Grupos IV, V y VI, y sales de estos ácidos.

10 En la presente descripción, la fibra que tenga una o más de las propiedades descritas puede producirse simplemente a través de la modificación de un proceso típico de formación de pasta kraft más blanqueo. La fibra de la presente descripción resuelve muchas de las limitaciones asociadas con la conocida fibra modificada kraft que se describe anteriormente. Un método, según la invención, comprende blanquear una pasta kraft utilizando un proceso de blanqueo de cinco etapas; y oxidar la pasta kraft durante la 4.^a etapa del proceso de blanqueo de cinco etapas
15 con peróxido de hidrógeno y un catalizador seleccionado de al menos uno de cobre y hierro, en condiciones ácidas, en donde el proceso de blanqueo de cinco etapas comprende una etapa no alcalina de blanqueo tras dicha etapa de oxidación, para producir una fibra kraft que tenga un grado de polimerización reducido.

Breve descripción de los dibujos

20 La FIGURA 1 muestra un gráfico de una viscosidad de 0,5 % de CED (cuprietilendiamina) capilar final, como una función del porcentaje de peróxido consumido.

25 La FIGURA 2 muestra un diagrama de la relación de resistencia en húmedo a resistencia en seco, dada como una función del nivel de resina de resistencia en húmedo.

Descripción

I. Métodos

30 La presente descripción proporciona métodos novedosos para tratar la fibra de celulosa. En algunas realizaciones, la descripción proporciona un método para modificar fibra de celulosa, que comprende proporcionar fibra de celulosa y oxidar la fibra de celulosa. Como se utiliza en la presente memoria, “oxidado”, “oxidado catalíticamente”, “oxidación catalítica” y “oxidación” se entiende que se utilizan indistintamente, y se refieren al tratamiento de la fibra de celulosa con al menos una cantidad catalítica de al menos una de hierro o de cobre y, al menos, un peróxido, tal como peróxido de hidrógeno, de
35 manera que al menos algunos de los grupos hidroxilo de las fibras de celulosa se oxiden. La frase “hierro o cobre” y, de forma similar, “hierro (o cobre)” significa “hierro o cobre o una combinación de los mismos”. En algunas realizaciones, la oxidación comprende, simultáneamente, aumentar el contenido de ácido carboxílico y de aldehído de la fibra de celulosa.

40 La fibra de celulosa utilizada en los métodos descritos en la presente memoria puede derivarse de fibra de madera blanda, fibra de madera dura y mezclas de éstas. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada se deriva de madera blanda, tal como la “Southern Pine” (Pino del Sur). En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada se deriva de madera dura, tal como del eucalipto. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada se deriva de una mezcla de madera blanda y madera dura. En otra realización más, la fibra de celulosa modificada se deriva de fibra de celulosa que ha sido sometida previamente a todo o parte de un proceso kraft, es decir, fibra kraft.
45

Las referencias en esta descripción a “fibra de celulosa” o “fibra kraft” se utilizan indistintamente, salvo donde específicamente se indiquen como diferentes o el experto en la técnica entienda que sean diferentes.

50 En al menos una realización, el método comprende proporcionar fibra de celulosa, y oxidar la fibra de celulosa a la vez que se mantenga, generalmente, la longitud de fibra de las fibras de celulosa.

“Longitud de fibra” y “longitud de fibra promedio” se utilizan indistintamente cuando se utilizan para describir la propiedad de una fibra, y significa la longitud de fibra promedio ponderada por longitud. Por lo tanto, por ejemplo,
55 se debe entender que una fibra que tenga una longitud de fibra promedio de 2 mm, significa una fibra que tiene una longitud de fibra promedio ponderada por longitud de 2 mm.

60 En al menos una realización, el método comprende proporcionar fibra de celulosa, blanquear parcialmente la fibra de celulosa y oxidar la fibra de celulosa. En algunas realizaciones, la oxidación se realiza en el proceso de blanqueo. En algunas realizaciones, la oxidación se realiza tras del proceso de blanqueo.

En al menos una realización, el método comprende proporcionar la fibra de celulosa y la fibra de celulosa oxidante, reduciendo de este modo el grado de polimerización de la fibra de celulosa.

65 En al menos una realización, el método comprende proporcionar fibra de celulosa y oxidar la fibra de celulosa, a la vez que se mantiene el modelo de *Canadian Standard Freeness* (“drenabilidad”) de esa fibra de celulosa.

En al menos una realización, el método comprende proporcionar fibra de celulosa, oxidar la fibra de celulosa y aumentar el brillo de esa fibra de celulosa oxidada sobre la fibra de celulosa estándar.

5 Como se ha descrito anteriormente, según la descripción, la oxidación de la fibra de celulosa implica tratar la fibra de celulosa con al menos una cantidad catalítica de hierro o cobre y peróxido de hidrógeno. En al menos una realización, el método comprende oxidar fibra de celulosa con hierro y peróxido de hidrógeno. La fuente de hierro puede ser, como reconocería un experto en la técnica, cualquier fuente adecuada, tal como, por ejemplo, sulfato ferroso (por ejemplo, sulfato ferroso heptahidratado), cloruro ferroso, sulfato ferroso amónico, cloruro férrico, sulfato férrico amónico o citrato férrico amónico.

10 En algunas realizaciones, el método comprende oxidar la fibra de celulosa con cobre y peróxido de hidrógeno. De manera similar, la fuente de cobre puede ser cualquier fuente adecuada, como reconocería un experto en la técnica. Finalmente, en algunas realizaciones, el método comprende oxidar la fibra de celulosa con una combinación de cobre y hierro y peróxido de hidrógeno.

15 En algunas realizaciones, la descripción proporciona un método para tratar la fibra de celulosa, que comprende, proporcionar fibra de celulosa, formación de pasta de la fibra de celulosa, blanqueo de la fibra de celulosa y oxidar la fibra de celulosa.

20 En algunas realizaciones, el método comprende, además, deslignificar con oxígeno la fibra de celulosa. La deslignificación con oxígeno se puede realizar mediante cualquier método conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la deslignificación con oxígeno puede ser una deslignificación con oxígeno convencional de dos etapas. Es conocido, por ejemplo, que deslignificar la fibra de celulosa con oxígeno, tal como la fibra kraft, puede alterar el contenido de ácido carboxílico y/o de aldehído de la fibra de celulosa durante el procesamiento. En algunas realizaciones, el método comprende deslignificar con oxígeno la fibra de celulosa antes de blanquear la fibra de celulosa.

25 En al menos una realización, el método comprende oxidar la fibra de celulosa en al menos una etapa de formación de pasta kraft, una etapa de deslignificación con oxígeno y una etapa de blanqueo kraft. En una realización preferida, el método comprende oxidar la fibra de celulosa en al menos una etapa de blanqueo kraft. En al menos una realización, el método comprende oxidar la fibra de celulosa en dos o más de una etapa de blanqueo kraft.

30 Cuando la fibra de celulosa se oxida en una etapa de blanqueo, la fibra de celulosa no debe someterse a condiciones sustancialmente alcalinas en el proceso de blanqueo, durante o tras la oxidación. En algunas realizaciones, el método comprende oxidar la fibra de celulosa a un pH ácido. En algunas realizaciones, el método comprende proporcionar fibra de celulosa, acidificar la fibra de celulosa y luego oxidar la fibra de celulosa a un pH ácido. En algunas realizaciones, el pH varía de aproximadamente 2 hasta aproximadamente 6, por ejemplo, desde aproximadamente 2 a aproximadamente 5 o de aproximadamente 2 a aproximadamente 4.

35 El pH se puede ajustar, como reconocería un experto en la técnica, con cualquier ácido adecuado, por ejemplo, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico o un filtrado a partir de una etapa ácida blanqueadora de un proceso de blanqueo, tal como una etapa de dióxido de cloro (D) de un proceso de blanqueo de múltiples etapas. Por ejemplo, la fibra de celulosa se puede acidificar añadiendo un ácido extraño. Los ejemplos de ácidos extraños son conocidos en la técnica, e incluyen, pero no se limitan a, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido carbónico. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa se acidifica con un filtrado ácido, tal como un filtrado residual, de una etapa de blanqueo. En algunas realizaciones, el filtrado ácido de una etapa de blanqueo no tiene un alto contenido de hierro. En al menos una realización, la fibra de celulosa se acidifica con un filtrado ácido de una etapa D de un proceso de blanqueo de múltiples etapas.

40 El método comprende oxidar fibra de celulosa en la cuarta etapa de una secuencia de blanqueo de cinco etapas.

45 Según la descripción, la secuencia de blanqueo de cinco etapas puede ser cualquier secuencia que no comprenda una etapa de blanqueo alcalina tras la etapa de oxidación. En algunas realizaciones, la secuencia de blanqueo es una secuencia DEDED. En algunas realizaciones, la secuencia de blanqueo es una secuencia D₀E1D1E2D2. En algunas realizaciones, la secuencia de blanqueo es una secuencia D₀(EoP)D1E2D2. En algunas realizaciones, la secuencia de blanqueo es una secuencia D₀(EO)D1E2D2.

50 Las etapas de no oxidación de una secuencia de blanqueo de múltiples etapas pueden incluir cualquier serie de etapas convencionales o después descubiertas, que se realizan bajo condiciones convencionales, con la salvedad de que para ser útiles produciendo la fibra modificada descrita en la presente descripción, no puede seguir la etapa de oxidación ninguna etapa de blanqueo alcalina.

55 La oxidación se incorpora en la cuarta etapa de un proceso de blanqueo de cinco etapas. En algunas realizaciones, el método se implementa en un proceso de blanqueo de cinco etapas que tiene una secuencia D₀E1D1E2D2, y la cuarta etapa (E2) se utiliza para oxidar la fibra kraft.

60

- 5 En algunas realizaciones, el número kappa aumenta tras la oxidación de la fibra de celulosa. Más específicamente, se esperaría, típicamente, una disminución en el número kappa a lo largo de esta etapa de blanqueo, en base a la disminución anticipada de material, tal como la lignina, que reacciona con el reactivo de permanganato. Sin embargo, en el método que se describe en la presente memoria, el número kappa de la fibra de celulosa puede disminuir debido a la pérdida de impurezas, p. ej., lignina; sin embargo, el número kappa puede aumentar debido a la modificación química de la fibra. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la funcionalidad incrementada de la celulosa modificada proporciona lugares adicionales que pueden reaccionar con el reactivo de permanganato. En consecuencia, el número kappa de la fibra kraft modificada se eleva en relación al número kappa de la fibra kraft estándar.
- 10 En al menos una realización, la oxidación ocurre en una sola etapa de una secuencia de blanqueo tras agregar tanto el hierro o el cobre como el peróxido, y se permite algún tiempo de retención. Una retención adecuada es una cantidad de tiempo suficiente para catalizar el peróxido de hidrógeno con el hierro o cobre. Una persona con experiencia en la técnica podrá determinar fácilmente dicho tiempo.
- 15 Según la descripción, la oxidación se lleva a cabo durante un tiempo y a una temperatura suficientes para producir la finalización deseada de la reacción. Por ejemplo, la oxidación puede llevarse a cabo a una temperatura que varíe de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 grados Celsius, y durante un tiempo que varíe de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 minutos. Un experto en la técnica podrá determinar fácilmente el tiempo y la temperatura de la reacción de oxidación deseados.
- 20 De forma ventajosa, la fibra de celulosa se digiere hasta un número kappa objetivo antes del blanqueo. Por ejemplo, cuando se desee que la celulosa oxidada sea para calidad papel o para celulosa de pulpa de pelusa, la fibra de celulosa puede digerirse en un digestor hidráulico de dos recipientes con una cocción Lo-Solids™ a un número kappa que varíe de aproximadamente 30 a aproximadamente 32, antes de blanquear y oxidar la celulosa. Alternativamente, si se desea una celulosa oxidada para aplicaciones de derivados de celulosa, por ejemplo, en la fabricación de éteres de celulosa, la fibra de celulosa puede digerirse con un número kappa que varíe de aproximadamente 20 a aproximadamente 24 antes de blanquear y oxidar la celulosa, según los métodos de esta descripción. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa se digiere y se deslignifica en una etapa convencional de deslignificación con oxígeno de dos etapas, antes del blanqueo y la oxidación de la fibra de celulosa. De forma ventajosa, la deslignificación se lleva a cabo para un número kappa objetivo que varíe de aproximadamente 6 a aproximadamente 8, cuando la celulosa oxidada esté prevista para aplicaciones de derivados de celulosa, y un número kappa objetivo que varíe de aproximadamente 12 a aproximadamente 14, cuando la celulosa oxidada esté prevista para aplicaciones de papel y/o acolchadas.
- 25 En algunas realizaciones, el proceso de blanqueo se realiza bajo condiciones con un objetivo final de la norma ISO de brillo de aproximadamente 88-90 %, tal como una variación de aproximadamente 85 a aproximadamente 95 %, o de aproximadamente 88 % a aproximadamente 90 %.
- 30 La fibra de celulosa se puede tratar proporcionando fibra de celulosa, reduciendo el DP de la fibra de celulosa y manteniendo la longitud de fibra de la fibra de celulosa. En algunos casos, la fibra de celulosa es fibra kraft. En algunos casos, el DP de la fibra de celulosa se reduce en un proceso de blanqueo. En algunos casos, el DP de la fibra de celulosa se reduce en el, o cerca del, final de una secuencia de blanqueo de múltiples etapas. En algunos casos, el DP se reduce en al menos la cuarta etapa de una secuencia de blanqueo de múltiples etapas. En algunos casos, el DP se reduce en, o después de, la cuarta etapa de una secuencia de blanqueo de múltiples etapas.
- 35 Alternativamente, la secuencia de blanqueo de múltiples etapas puede alterarse para proporcionar condiciones de blanqueo más robustas antes de oxidar la fibra de celulosa. En algunas realizaciones, el método comprende proporcionar condiciones de blanqueo más robustas antes de la etapa de oxidación. Las condiciones de blanqueo más robustas pueden permitir que el grado de polimerización y/o la viscosidad de la fibra de celulosa se reduzca en la etapa de oxidación con cantidades menores de hierro o cobre y/o peróxido de hidrógeno. Por lo tanto, puede ser posible modificar las condiciones de la secuencia de blanqueo, de manera que el brillo y/o la viscosidad del producto de celulosa final se puedan controlar adicionalmente. Por ejemplo, reducir las cantidades de peróxido y metal, a la vez que se proporcionan condiciones de blanqueo más robustas antes de la oxidación, puede proporcionar un producto con menor viscosidad y mayor brillo que un producto oxidado producido con condiciones de oxidación idénticas, pero con un blanqueo menos robusto. Dichas condiciones pueden ser ventajosas en algunas realizaciones, particularmente en aplicaciones de éter de celulosa.
- 40 En algunas realizaciones, los métodos de la descripción comprenden además reducir la cristalinidad de la fibra de celulosa, de manera que sea inferior a la cristalinidad de esa fibra de celulosa medida antes de la etapa de oxidación. Por ejemplo, según los métodos de la descripción, el índice de cristalinidad de la fibra de celulosa puede reducirse hasta un 20 % con respecto al índice de cristalinidad inicial medido antes de la etapa de oxidación.
- 45 En algunas realizaciones, los métodos de la descripción comprenden, además, tratar la fibra de celulosa modificada con al menos una sustancia cáustica o alcalina. Por ejemplo, en al menos una realización, un método para tratar la fibra de celulosa comprende proporcionar una fibra de celulosa oxidada de la descripción, exponer la fibra de celulosa oxidada a una sustancia alcalina o cáustica, y luego colocar en seco el producto de celulosa. Sin pretender
- 50
- 55
- 60
- 65

imponer ninguna teoría, se cree que añadir al menos una sustancia cáustica a la celulosa modificada, puede dar lugar a una fibra de celulosa que tenga una funcionalidad muy elevada y una longitud de fibra muy baja.

5 Se sabe que la celulosa que comprende grupos aldehído aumentados puede tener propiedades ventajosas para mejorar la resistencia en húmedo de las fibras de celulosa. Véase, por ejemplo, las patentes US-6.319.361 a Smith y col., y US-6.582.559 a Thornton y col. Tales propiedades pueden ser beneficiosas, por ejemplo, en aplicaciones de material absorbente. En algunas realizaciones, la descripción proporciona un método para mejorar la resistencia en húmedo de un producto, que comprende proporcionar fibra de celulosa modificada de la descripción, y añadir la fibra de celulosa modificada de la descripción a un producto, tal como un producto de papel. Por ejemplo, el método
10 puede comprender oxidar fibra de celulosa en un proceso de blanqueo, tratar adicionalmente la fibra de celulosa oxidada con una sustancia ácida o cáustica, y añadir la fibra tratada a un producto de celulosa.

15 Según la descripción, se añade peróxido de hidrógeno a la fibra de celulosa en medios ácidos, en una cantidad suficiente para conseguir la oxidación y/o grado de polimerización y/o viscosidad deseados del producto de celulosa final. Por ejemplo, el peróxido puede añadirse en una cantidad de aproximadamente un 0,1 a aproximadamente un 4 %, o de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 3 %, o de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 2 %, o de aproximadamente un 2 % a aproximadamente un 3 %, con respecto al peso seco de la pasta.

20 Se añade hierro o cobre al menos en una cantidad suficiente para catalizar la oxidación de la celulosa con peróxido. Por ejemplo, se puede añadir hierro en una cantidad que varíe de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 ppm, con respecto al peso seco de la pasta kraft. Un experto en la técnica podrá optimizar fácilmente la cantidad de hierro o cobre para lograr el nivel deseado o la cantidad de oxidación y/o el grado de polimerización y/o la viscosidad del producto de celulosa final.

25 En algunas realizaciones, el método comprende, además, añadir vapor tanto antes o después de añadir peróxido de hidrógeno.

30 En algunas realizaciones, el DP y/o viscosidad final de la pasta puede controlarse mediante la cantidad de hierro o cobre y peróxido de hidrógeno, y la robustez de las condiciones de blanqueo antes de la etapa de oxidación. Un experto en la técnica reconocerá que otras propiedades de la fibra kraft modificada de la descripción pueden verse afectadas por las cantidades de hierro o cobre y peróxido de hidrógeno, y por la robustez de las condiciones de blanqueo antes de la etapa de oxidación. Por ejemplo, un experto en la técnica puede ajustar las cantidades de hierro o cobre y peróxido de hidrógeno, y la robustez de las condiciones de blanqueo antes de la etapa de oxidación, para tener como objetivo o para alcanzar un brillo deseado en el producto final y/o un grado deseado de polimerización o viscosidad.

35 En algunas realizaciones, la descripción proporciona un método para modificar fibra de celulosa, que comprende proporcionar fibra de celulosa, reducir el grado de polimerización de la fibra de celulosa, y mantener la longitud de fibra de la fibra de celulosa.

40 En algunas realizaciones, la fibra kraft oxidada de la descripción no se refina. Refinar la fibra kraft oxidada puede tener un impacto negativo sobre su longitud de fibra y su integridad, por ejemplo, refinar la fibra puede provocar que la fibra se desprenda.

45 En algunas realizaciones, cada etapa del proceso de blanqueo de cinco etapas incluye al menos un mezclador, un reactor y una lavadora (como se conoce por los expertos en la técnica).

50 En algunas realizaciones, una pasta kraft se acidifica en una lavadora de la etapa D1, la fuente de hierro también se añade a la pasta kraft en la lavadora de la etapa D1, el peróxido se añade tras la fuente de hierro (o fuente de cobre) en un punto de adición en el mezclador o bomba antes de la torre de la etapa E2, la pasta kraft se hace reaccionar en la torre de E2 y se lava en la lavadora de E2, y se puede agregar, opcionalmente, vapor en un mezclador de vapor antes de la torre de E2.

55 En algunas realizaciones, se puede añadir hierro (o cobre) hasta el final de la etapa D1, o también se puede añadir el hierro (o cobre) al comienzo de la etapa E2, siempre que la pasta se acidifique primero (es decir, antes de añadir el hierro) en la etapa D1. Se puede, opcionalmente, añadir vapor, tanto antes como después de añadir el peróxido.

60 En una realización ilustrativa, el método para preparar una fibra de celulosa modificada de baja viscosidad puede implicar el blanqueo de la pasta kraft en un proceso de blanqueo de 5 etapas, y reducir el DP de la pasta en la etapa 4.^a de un proceso de blanqueo de 5 etapas, utilizando un tratamiento con peróxido de hidrógeno en un medio ácido y en presencia de hierro. Por ejemplo, el DP final de la pasta puede controlarse mediante la aplicación apropiada del hierro o cobre y del peróxido de hidrógeno, como se describe más adelante en la sección de Ejemplos. En algunas realizaciones, el hierro o cobre y el peróxido de hidrógeno se proporcionan en cantidades, y bajo condiciones adecuadas, para producir un fibra baja en DP (es decir, una fibra que tenga un DP_w que varíe de aproximadamente 1180 a aproximadamente 1830, o una viscosidad de 0,5 % de CED capilar que varíe de aproximadamente 7 a aproximadamente 13 mPa·s). En algunas realizaciones ilustrativas, el hierro o cobre y el peróxido de hidrógeno se
65 pueden proporcionar en cantidades y en condiciones adecuadas para producir una fibra de DP ultra bajo (es decir,

una fibra que tenga un DPw que varíe de aproximadamente 700 a aproximadamente 1180, o una viscosidad de 0,5 % de CED capilar que varíe de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 7 mPa*s).

5 Por ejemplo, en algunas realizaciones, el tratamiento con peróxido de hidrógeno en un medio ácido con hierro o cobre puede implicar ajustar el pH de la pata kraft a un pH que varíe de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, agregar una fuente de hierro a la pasta acidificada, y agregar peróxido de hidrógeno a la pasta kraft.

10 En algunas realizaciones, por ejemplo, el método de preparación de una fibra de celulosa modificada dentro del alcance de la descripción, puede implicar acidificar la pasta kraft a un pH que varíe de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 (utilizando, por ejemplo, ácido sulfúrico), mezclar una fuente de hierro (por ejemplo, sulfato ferroso, por ejemplo, sulfato ferroso heptahidratado) con la pasta kraft acidificada a una aplicación de aproximadamente 25 a aproximadamente 250 ppm de Fe⁺² con respecto al peso seco de la pasta kraft, en una consistencia que varíe de aproximadamente 1 % a aproximadamente 15 % y también de peróxido de hidrógeno, que se pueden añadir como una solución en una concentración de aproximadamente 1 % a aproximadamente 15 % en peso y en una cantidad que varíe de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 1,5 % con respecto al peso seco de la pasta kraft. En algunas realizaciones, la solución de sulfato ferroso se mezcla con la pasta kraft en una consistencia que varía de aproximadamente 7 % a aproximadamente 15 %. En algunas realizaciones la pasta kraft ácida se mezcla con la fuente de hierro y se hace reaccionar con el peróxido de hidrógeno durante un período de tiempo que varía de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 minutos a una temperatura que varía de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 grados Celsius.

25 En algunas realizaciones, el método de preparación de una fibra de celulosa modificada, dentro del alcance de esta descripción, implica la reducción de DP tratando una pasta kraft con peróxido de hidrógeno en un medio ácido en presencia de hierro (o cobre), en donde el tratamiento ácido, de peróxido de hidrógeno y de hierro (o cobre) se incorpora a un proceso de blanqueo de múltiples etapas. El tratamiento con hierro (o cobre), ácido y peróxido de hidrógeno se incorpora en la cuarta etapa de un proceso de blanqueo de 5 etapas. Por ejemplo, el tratamiento de pulpa puede ocurrir en una sola etapa, tal como la etapa E2, tras añadir tanto el hierro (o cobre) como el peróxido y se permite algún tiempo de retención. En algunas realizaciones, cada etapa de un proceso de blanqueo de cinco etapas incluye al menos un mezclador, un reactor y una lavadora (como se conoce por los expertos en la técnica), y la pasta kraft se puede acidificar en la lavadora de la etapa D1, la fuente de hierro también se puede añadir a la pasta kraft en la lavadora de la etapa D1, el peróxido puede añadirse después de la fuente de hierro (o fuente de cobre) en un punto de adición en el mezclador o bomba antes de la torre de la etapa E2, la pasta kraft puede reaccionar en la torre de E2 y se lava en la lavadora de E2, y se puede agregar, opcionalmente, vapor en un mezclador de vapor antes de la torre de E2. En algunas realizaciones, por ejemplo, se puede añadir hierro (o cobre) hasta el final de la etapa D1, o el hierro (o cobre) también se podrían añadir al comienzo de la etapa E2, siempre que la pasta se acidifique primero (es decir, antes de añadir el hierro) en la etapa D1, se puede añadir, si fuera necesario, ácido adicional para llevar el pH en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, y el peróxido se puede añadir tras el hierro (o cobre). El vapor se puede añadir tanto antes como después de añadir el peróxido.

40 Por ejemplo, en una realización, los procesos de blanqueo de cinco etapas descritos anteriormente realizados con un material de partida de celulosa de madera blanda pueden producir fibra de celulosa modificada que tenga una o más de las siguientes propiedades: una longitud de fibra promedio de al menos 2,2 mm, una viscosidad que varíe de aproximadamente 3,0 mPa*s a menos de 13 mPa*s, una solubilidad caustica S10 que varíe de aproximadamente 16 % a aproximadamente 20 %, una solubilidad caustica S18 que varíe de aproximadamente 14 % a aproximadamente 18 %, un contenido de carboxilo que varíe de aproximadamente 2 mEq/100 g a aproximadamente 6 mEq/100 g, un contenido de aldehído que varíe de aproximadamente 1 mEq/100 g a aproximadamente 3 mEq/100 g, un contenido de carbonilo de aproximadamente 1 a 4, una drenabilidad que varíe de aproximadamente 700 ml a aproximadamente 760 ml, una resistencia de fibra que varíe de aproximadamente 5 km a aproximadamente 8 km, y un brillo que varíe de aproximadamente 85 a aproximadamente 95 de la norma ISO. Por ejemplo, en algunas realizaciones, los procesos de blanqueo de cinco etapas ilustrativos anteriormente descritos pueden producir fibras de madera blanda de celulosa modificada que tengan cada una de las propiedades antes mencionadas.

55 Según otro ejemplo, en donde la fibra de celulosa es una fibra de madera blanda, los procesos de blanqueo de cinco etapas ilustrativos anteriormente descritos pueden producir fibra de madera blanda de celulosa modificada que tenga una longitud de fibra promedio que sea al menos de 2,0 mm (por ejemplo, que varíe de aproximadamente 2,0 mm a aproximadamente 3,7 mm, o de aproximadamente 2,2 mm a aproximadamente 3,7 mm), una viscosidad que sea menor de 13 mPa*s (por ejemplo, una viscosidad que varíe de aproximadamente 3,0 mPa*s a menos de 13 mPa*s, o de aproximadamente 3,0 mPa*s a aproximadamente 5,5 mPa*s, o de aproximadamente 3,0 mPa*s a aproximadamente 7 mPa*s, o de aproximadamente 7 mPa*s a menos de 13 mPa*s), y un brillo de al menos 85 (por ejemplo, que varíe de aproximadamente 85 a aproximadamente 95).

65 En algunas realizaciones, la descripción proporciona un método para producir pulpa de pelusa, que comprende proporcionar fibra kraft modificada de la descripción, y a continuación producir una pulpa de pelusa. Por ejemplo, el método comprende blanquear la fibra kraft en un proceso de blanqueo de 5 etapas, oxidar la fibra en la cuarta etapa del proceso de blanqueo de múltiples etapas con peróxido de hidrógeno bajo condiciones ácidas y una

cantidad catalítica de hierro o cobre y, a continuación, formar una pulpa de pelusa. En al menos una realización, la fibra no se refina tras el proceso de blanqueo de múltiples etapas.

La descripción proporciona, además, un método para reducir el olor, tal como olor de desechos corporales, por ejemplo, olor de orina o sangre. En algunas realizaciones, la descripción proporciona un método para controlar el olor, que comprende proporcionar una fibra kraft blanqueada modificada, según la descripción, y aplicar un odorante a la fibra kraft blanqueada, de manera que la cantidad atmosférica de odorante sea reducida en comparación con la cantidad atmosférica de odorante tras la aplicación de una cantidad equivalente de odorante a un peso equivalente de fibra kraft estándar. En algunas realizaciones, la descripción proporciona un método para controlar el olor, que comprende inhibir la generación de olor bacteriano. En algunas realizaciones, la descripción proporciona un método para controlar el olor, que comprende absorber odorantes, tales como odorantes nitrogenados, sobre una fibra kraft modificada. Como se utiliza en la presente memoria, por “odorantes nitrogenados” se entiende odorantes que comprenden al menos un nitrógeno.

En al menos una realización, un método para reducir el olor comprende proporcionar fibra de celulosa modificada, según la descripción, y aplicar un odorante, tal como un compuesto nitrogenado, por ejemplo, amoníaco, o un organismo que sea capaz de generar un compuesto nitrogenado a la fibra kraft modificada. En algunas realizaciones, el método, además, comprende formar una pulpa de pelusa de fibra de celulosa modificada antes de añadir un odorante a la fibra kraft modificada. En algunas realizaciones, el odorante comprende al menos una bacteria capaz de producir compuestos nitrogenados. En algunas realizaciones, el odorante comprende compuestos nitrogenados, tales como amoníaco.

En algunas realizaciones, el método para reducir el olor comprende, además, absorber amoníaco sobre fibra de celulosa modificada. En algunas realizaciones, el método para reducir el olor comprende, además, inhibir la producción de amoníaco bacteriano. En algunas realizaciones, el método para inhibir la producción de amoníaco bacteriano comprende inhibir el crecimiento bacteriano. En algunas realizaciones, el método para inhibir la producción de amoníaco bacteriano comprende inhibir la síntesis de urea bacteriana.

En algunas realizaciones, un método para reducir el olor comprende combinar fibra de celulosa modificada con al menos otro agente reductor de olores y aplicar, a continuación, un odorante a la fibra de celulosa modificada combinado con un reductor de olores.

Los reductores de olores ilustrativos son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, agentes reductores de olores, agentes enmascarantes de olores, biocidas, enzimas e inhibidores de ureasa. Por ejemplo, la fibra de celulosa modificada se puede combinar con al menos un reductor de olor seleccionado de zeolitas, carbones activados, tierra diatomácea, ciclodextrinas, arcilla, agentes quelantes, tales como los que contienen iones metálicos, tales como iones de cobre, de plata o de zinc, resinas de intercambio iónico, polímeros antibacterianos o antimicrobianos y/o aromatizantes.

En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada se combina con al menos un polímero superabsorbente (SAP, por sus siglas en inglés). En algunas realizaciones, el SAP puede ser un reductor de olor. Los ejemplos de SAP que se pueden utilizar, según la descripción, incluyen, aunque no de forma limitativa, Hysorb™, comercializado por la compañía BASF, Aqua Keep®, comercializado por la compañía Sumitomo, y FAVOR®, comercializado por la compañía Evonik.

II. Fibras kraft

En la presente memoria se hace referencia a fibra kraft, fibra kraft blanqueada, pasta kraft o pasta kraft blanqueada “estándar”, “convencional” o “tradicional”. Esta fibra o pasta se describe a menudo como punto de referencia para definir las propiedades mejoradas de la presente invención. Como se utilizan en la presente memoria, estos términos se utilizan indistintamente, y se refieren a la fibra o pasta que es idéntica en composición y se procesa de manera similar a la fibra o pasta objetivo, sin haber sido sometida a ninguna oxidación, ya sea por sí sola, o tras uno o más tratamientos alcalinos o ácidos (es decir, procesados en la forma estándar o convencional). Como se utiliza en la presente memoria, el término “modificado” se refiere a una fibra que ha sido sometida a un tratamiento por oxidación, ya sea por sí sola o tras uno o más tratamientos alcalinos o ácidos.

Las características físicas (por ejemplo, la longitud y viscosidad de fibra) de la fibra de celulosa modificada mencionada en la especificación, se miden según los protocolos que se proporcionan en la sección de Ejemplos.

La presente descripción proporciona fibra kraft con baja y ultra baja viscosidad. Salvo que se indique lo contrario, “viscosidad”, como se utiliza en la presente memoria, se refiere a una viscosidad de 0,5 % de CED capilar medida según TAPPI T230-om99, como se indica en los protocolos. La fibra kraft modificada de la presente invención presenta características únicas que son indicativas de las modificaciones químicas que se le han realizado. Más específicamente, la fibra de la presente invención presenta características similares a las de la fibra kraft estándar, es decir, longitud y drenabilidad, pero también presenta algunas características muy diferentes, que son una función del mayor número de grupos funcionales que se incluyen en la fibra modificada. Esta fibra modificada presenta características únicas cuando para medir la viscosidad se somete a la mencionada prueba TAPPI. Específicamente, la mencionada prueba TAPPI trata a la fibra con un agente cáustico como parte del método de ensayo. La aplicación de cáustico a la fibra modificada, como se describe, hace que la fibra modificada se hidrolice de manera diferente que la fibra kraft estándar, y así reflejar una viscosidad que es, generalmente, menor que la viscosidad de la fibra

kraft estándar. En consecuencia, un experto en la técnica comprenderá que las viscosidades reflejadas pueden verse afectadas por el método de medición de viscosidad. Para los fines de la presente invención, las viscosidades reflejadas en la presente memoria tal como se han medido por el mencionado método TAPPI, representan la viscosidad de la fibra kraft que se utiliza para calcular el grado de polimerización de las fibras.

5 Salvo que se indique lo contrario, “DP” como se utiliza en la presente memoria se refiere al grado medio de polimerización en peso (DPw) calculado a partir de una viscosidad de 0,5 % de CED capilar medida según TAPPI T230-om99. Véase, p. ej., J.F. Cellucon Conference en *The Chemistry and Processing of Wood and Plant Fibrous Materials*, p. 155, protocolo de prueba 8, 1994 (Woodhead Publishing Ltd., Abington Hall, Abinton Cambridge CBI
10 6AH, Inglaterra, J.F. Kennedy y col., eds.) “DP bajo” significa un DP que varíe de aproximadamente 1160 a aproximadamente 1860 o una viscosidad que varíe de aproximadamente 7 a aproximadamente 13 mPa·s. Fibras de “DP ultra bajo” significa un DP que varíe de aproximadamente 350 a aproximadamente 1160 o una viscosidad que varíe de aproximadamente 3 a aproximadamente 7 mPa·s.

15 En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada tiene un DP que varía de aproximadamente 350 a aproximadamente 1860. En algunas realizaciones, el DP varía de aproximadamente 710 a aproximadamente 1860. En algunas realizaciones, el DP varía de aproximadamente 350 a aproximadamente 910. En algunas realizaciones, el DP varía de aproximadamente 350 a aproximadamente 1160. En algunas realizaciones, el DP varía de aproximadamente 1160 a aproximadamente 1860. En algunas realizaciones, el DP es menos de 1860,
20 menos de 1550, menos de 1300, menos de 820, o menos de 600.

En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada tiene una viscosidad que varía de aproximadamente 3,0 mPa·s a aproximadamente 13 mPa·s. En algunas realizaciones, la viscosidad varía de aproximadamente 4,5 mPa·s a aproximadamente 13 mPa·s. En algunas realizaciones, la viscosidad varía de aproximadamente 3,0 mPa·s a aproximadamente 5,5 mPa·s. En algunas realizaciones, la viscosidad varía de aproximadamente 3,0 mPa·s a aproximadamente 7 mPa·s. En algunas realizaciones, la viscosidad varía de aproximadamente 7 mPa·s a aproximadamente 13 mPa·s. En algunas realizaciones, la viscosidad es menos de 13 mPa·s, menos de 10 mPa·s, menos de 8 mPa·s, menos de 5 mPa·s, o menos de 4 mPa·s.

30 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada de la descripción mantiene su drenabilidad durante el proceso de blanqueo. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada tiene una “drenabilidad” de al menos aproximadamente 690 ml, tal como al menos aproximadamente 700 ml, o aproximadamente 710 ml, o aproximadamente 720 ml, o aproximadamente 730 ml.

35 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada de la descripción mantiene su longitud de fibra durante el proceso de blanqueo.

En algunas realizaciones, cuando la fibra de celulosa modificada es una fibra de madera blanda, la fibra de celulosa modificada tiene una longitud de fibra promedio, medida según el Protocolo de Ensayo 12, descrito en la sección de Ejemplos más abajo, que es aproximadamente de 2 mm o superior. En algunas realizaciones, la longitud de fibra promedio no es más de aproximadamente 3,7 mm. En algunas realizaciones, la longitud de fibra promedio es de al menos aproximadamente 2,2 mm, de aproximadamente 2,3 mm, de aproximadamente 2,4 mm, de aproximadamente 2,5 mm, de aproximadamente 2,6 mm, de aproximadamente 2,7 mm, de aproximadamente 2,8 mm, de aproximadamente 2,9 mm, de aproximadamente 3,0 mm, de aproximadamente 3,1 mm, de aproximadamente 3,2 mm,
45 de aproximadamente 3,3 mm, de aproximadamente 3,4 mm, de aproximadamente 3,5 mm, de aproximadamente 3,6 mm, o de aproximadamente 3,7 mm. En algunas realizaciones, la longitud de fibra promedio varía de aproximadamente 2 mm a aproximadamente 3,7 mm, o de aproximadamente 2,2 mm a aproximadamente 3,7 mm.

50 En algunas realizaciones, cuando la fibra de celulosa modificada es una fibra de madera dura, la fibra de celulosa modificada tiene una longitud de fibra promedio de aproximadamente 0,75 a aproximadamente 1,25 mm. Por ejemplo, la longitud de fibra promedio puede ser al menos de aproximadamente 0,85 mm, tal como de aproximadamente 0,95 mm, o de aproximadamente 1,05 mm, o de aproximadamente 1,15 mm.

55 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada de la descripción tiene un brillo equivalente a la fibra kraft estándar de fibra kraft. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada tiene un brillo de al menos 85, 86, 87, 88, 89, ó 90 de ISO. En algunas realizaciones, el brillo no es más de aproximadamente 92. En algunas realizaciones, el brillo varía de aproximadamente 85 a aproximadamente 92, o de aproximadamente 86 a aproximadamente 90, o de aproximadamente 87 a aproximadamente 90, o de aproximadamente 88 a aproximadamente 90.

60 En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada de la descripción es más compresible y/o grabable que la fibra kraft estándar. En algunas realizaciones, se puede utilizar fibra de celulosa modificada para producir estructuras que sean más delgadas y/o que tengan mayor densidad que las estructuras producidas con cantidades equivalentes de fibra kraft estándar.

65 En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada de la descripción puede comprimirse a una densidad de al menos aproximadamente 0,21 g/cm³, por ejemplo, de aproximadamente 0,22 g/cm³, o de aproximadamente 0,23 g/cm³, o de

aproximadamente 0,24 g/cm³. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada de la descripción se puede comprimir a una densidad que varíe de aproximadamente 0,21 g/cm³, a aproximadamente 0,24 g/cm³. En al menos una realización, la fibra de celulosa modificada de la descripción, tras comprimirse a una presión manométrica de 20 psi, tiene una densidad que varía de aproximadamente 0,21 a aproximadamente 0,24 g/cm³.

En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada de la descripción, tras comprimirse a una presión manométrica de aproximadamente 5 psi (34,5 kPa), tiene una densidad que varía de aproximadamente 0,110 a aproximadamente 0,114 g/cm³. Por ejemplo, la fibra de celulosa modificada de la descripción, tras comprimirse a una presión manométrica de aproximadamente 5 psi (34,5 kPa), puede tener una densidad de al menos aproximadamente 0,110 g/cm³, por ejemplo, de al menos aproximadamente 0,112 g/cm³, o de aproximadamente 0,113 g/cm³, o de aproximadamente 0,114 g/cm³.

En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada de la descripción, tras comprimirse a una presión manométrica de aproximadamente 10 psi (79 kPa), tiene una densidad que varía de aproximadamente 0,130 a aproximadamente 0,155 g/cm³. Por ejemplo, la fibra de celulosa modificada de la descripción, tras comprimirse a una presión manométrica de aproximadamente 10 psi (79 kPa), puede tener una densidad de al menos aproximadamente 0,130 g/cm³, por ejemplo, de al menos aproximadamente 0,135 g/cm³, o de aproximadamente 0,140 g/cm³, o de aproximadamente 0,145 g/cm³, o de aproximadamente 0,150 g/cm³.

En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada de la descripción se puede comprimir a una densidad de al menos aproximadamente 8 % mayor que la densidad de fibra kraft estándar. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada de la descripción tiene una densidad de aproximadamente 8 % a aproximadamente 16 % mayor que la densidad de fibra kraft estándar, por ejemplo, de aproximadamente 10 % a aproximadamente 16 % mayor, o de aproximadamente 12 % a aproximadamente 16 % mayor, o de aproximadamente 13 % a aproximadamente 16 % mayor, o de aproximadamente 14 % a aproximadamente 16 % mayor, o de aproximadamente 15 % a aproximadamente 16 % mayor.

En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada de la descripción tiene un mayor contenido de carboxilo con relación a la fibra kraft estándar.

En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada tiene un contenido carboxilo que varía de aproximadamente 2 mEq/100 g a aproximadamente 9 mEq/100 g. En algunas realizaciones, el contenido de carboxilo varía de aproximadamente 3 mEq/100 g a aproximadamente 8 mEq/100 g. En algunas realizaciones, el contenido de carboxilo es de aproximadamente 4 mEq/100 g. En algunas realizaciones, el contenido de carboxilo es de al menos aproximadamente 2 mEq/100 g, por ejemplo, de al menos aproximadamente 2,5 mEq/100 g, por ejemplo, de al menos aproximadamente 3,0 mEq/100 g, por ejemplo, de al menos aproximadamente 3,5 mEq/100 g, por ejemplo, de al menos aproximadamente 4,0 mEq/100 g, por ejemplo, de al menos aproximadamente 4,5 mEq/100 g, o por ejemplo, de al menos aproximadamente 5,0 mEq/100 g.

La fibra kraft modificada de la descripción tiene mayor contenido de aldehído en relación con la fibra kraft blanqueada estándar. En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada tiene un contenido de aldehído que varía de aproximadamente 1 mEq/100 g a aproximadamente 9 mEq/100 g. En algunas realizaciones, el contenido de aldehído es de al menos aproximadamente 1,5 mEq/100 g, de aproximadamente 2 mEq/100 g, de aproximadamente 2,5 mEq/100 g, de aproximadamente 3,0 mEq/100 g, de aproximadamente 3,5 mEq/100 g, de aproximadamente 4,0 mEq/100 g, de aproximadamente 4,5 mEq/100 g, o de aproximadamente 5,0 mEq/100 g, o de al menos aproximadamente 6,5, mEq, o de al menos aproximadamente 7,0 mEq.

En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada tiene una relación de contenido total de aldehído a carboxilo mayor de aproximadamente 0,3, tal como mayor de aproximadamente 0,5, tal como mayor de aproximadamente 1, tal como mayor de aproximadamente 1,4. En algunas realizaciones, la relación de aldehído a carboxilo varía de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 1,5. En algunas realizaciones, la relación varía de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5. En algunas realizaciones, la relación varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1. En algunas realizaciones, la relación varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,5.

En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada tiene una torcedura y rizado más altos que los de la fibra kraft estándar. La fibra kraft modificada, según la presente invención, tiene un índice de torcedura en el intervalo de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 2,3. Por ejemplo, el índice de torcedura puede variar de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 2,3, o de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 2,3, o de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,3, o de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 2,3. La fibra kraft modifica, según la presente descripción, puede tener un índice de rizo ponderado en longitud en el intervalo de aproximadamente 0,11 a aproximadamente 0,23, tal como de aproximadamente 0,15 a aproximadamente 0,2.

En algunas realizaciones, el índice de cristalinidad de la fibra kraft modificada se reduce de aproximadamente 5 % a aproximadamente 20 % con respecto al índice de cristalinidad de la fibra kraft estándar, por ejemplo, de aproximadamente 10 % a aproximadamente 20 %, o de aproximadamente 15 % a aproximadamente 20 %.

En algunas realizaciones, la celulosa modificada, según la presente descripción, tiene un valor R10 que varía de aproximadamente 65 % a aproximadamente 85 %, por ejemplo, de aproximadamente 70 % a aproximadamente 85 %, o de aproximadamente 75 % a aproximadamente 85 %. En algunas realizaciones, la fibra modificada, según la descripción, tiene un valor R18 de aproximadamente 75 % a aproximadamente 90 %, por ejemplo, de aproximadamente 80 % a aproximadamente 90 %, por ejemplo, de aproximadamente 80 % a aproximadamente 87 %.

El contenido de R18 y de R10 se describe en TAPPI 235. R10 representa el material no disuelto residual que queda tras la extracción de la pasta con una solución caustica al 10 por ciento en peso y R18 representa la cantidad residual de material no disuelto que queda tras la extracción de la pasta con una solución caustica al 18 %. Generalmente, en una solución cáustica al 10 %, la hemicelulosa y la celulosa de cadena corta degradada químicamente se disuelven y eliminan en la solución. Por el contrario, generalmente, solo la hemicelulosa se disuelve y se elimina en una solución cáustica al 18 %. Por lo tanto, la diferencia entre el valor R10 y el valor R18, ($R = R18 - R10$), representa la cantidad de celulosa químicamente degradada de cadena corta que está presente en la muestra de pasta.

Basándose en una o más de las propiedades mencionadas anteriormente, tales como la torcedura y el rizado de la fibra, la mayor funcionalidad y la cristalinidad de la fibra kraft modificada, un experto en la técnica esperaría que la fibra kraft modificada de la descripción tenga ciertas características que no posee la fibra kraft estándar. Por ejemplo, se cree que la fibra kraft de la descripción puede ser más flexible que la fibra kraft estándar, y puede alargarse y/o flexionarse y/o mostrar elasticidad y/o aumentar la absorción de humedad. Además, sin pretender imponer ninguna teoría, se espera que la fibra kraft modificada pueda proporcionar una estructura física, por ejemplo, en una pulpa de pelusa, que produciría o un entrelazado de fibras y unión fibra/fibra, o entrelazarían los materiales aplicados a la pasta, de manera que estos materiales permanecen en una posición espacial relativamente fija dentro de la pasta, retrasando su dispersión. Además, se espera, al menos debido a la cristalinidad reducida con respecto a la fibra kraft estándar, que la fibra kraft modificada de la descripción sea más suave que la fibra kraft estándar, mejorando su aplicabilidad en aplicaciones de productos absorbentes, por ejemplo, tales como aplicaciones de pañales y de vendajes.

En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada tiene una solubilidad caustica S10 que varía de aproximadamente 16 % a aproximadamente 30 %, o de aproximadamente 14 % a aproximadamente 16 %. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada tiene una solubilidad caustica S18 que varía de aproximadamente 14 % a aproximadamente 22 %, o de aproximadamente 14 % a aproximadamente 16 %. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada tiene un ΔR (diferencia entre S10 y S18) de aproximadamente 2,9 o superior. En algunas realizaciones el ΔR es de aproximadamente 6,0 o superior.

En algunas realizaciones, la resistencia de la fibra de celulosa modificada, medida mediante la longitud de rotura de tramo cero en húmedo, varía de aproximadamente 4 km a aproximadamente 10 km, por ejemplo, de aproximadamente 5 km a aproximadamente 8 km. En algunas realizaciones, la resistencia de la fibra es de al menos aproximadamente 4 km, de aproximadamente 5 km, de aproximadamente 6 km, de aproximadamente 7 km, o de aproximadamente 8 km. En algunas realizaciones, la resistencia de la fibra varía de aproximadamente 5 km a aproximadamente 7 km, o de aproximadamente 6 km a aproximadamente 7 km.

En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada tiene propiedades de control del olor. En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada es capaz de reducir el olor de los desechos corporales, tales como orina o fluido menstrual. En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada absorbe amoníaco. En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada inhibe la producción de olores bacterianos, por ejemplo, en algunas realizaciones, la fibra kraft modificada inhibe la producción de amoníaco bacteriano.

En al menos una realización, la fibra kraft modificada es capaz de absorber odorantes, tales como el nitrógeno que contenga odorantes, por ejemplo, amoníaco.

Como se utiliza en la presente memoria, el término "odorante" se entiende que significa un material químico que tenga un olor, o que sea capaz de interactuar con los receptores del olfato, o para referirse a un organismo, tal como una bacteria, que sea capaz de generar compuestos que generen un olor, por ejemplo, una bacteria que produzca urea.

En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada reduce la concentración de amoníaco atmosférico más que lo que una fibra kraft blanqueada estándar reduce el amoníaco atmosférico. Por ejemplo, la fibra kraft modificada puede reducir el amoníaco atmosférico al absorber al menos parte de una muestra de amoníaco aplicada a la fibra kraft modificada, o al inhibir la producción bacteriana de amoníaco. En al menos una realización, la fibra kraft modificada absorbe amoníaco e inhibe la producción bacteriana de amoníaco.

En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada reduce al menos aproximadamente 40 % más amoníaco atmosférico que las fibras kraft estándar, por ejemplo, al menos aproximadamente 50 % más, o aproximadamente 60 % más, o aproximadamente 70 % más, o aproximadamente 75 % más, o aproximadamente 80 % más, o aproximadamente 90 % más amoníaco que la fibra kraft estándar.

En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada de la descripción, tras aplicar 0,12 g de una solución al 50 % de hidróxido de amonio a aproximadamente nueve gramos de celulosa modificada y un tiempo de incubación de 45 minutos, se reduce la concentración atmosférica de amoníaco en un volumen de 1,6 l a menos de 150 ppm,

por ejemplo, menos de aproximadamente 125 ppm, por ejemplo menos de aproximadamente 100 ppm, por ejemplo, menos de aproximadamente 75 ppm, por ejemplo, menos de aproximadamente 50 ppm.

5 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada absorbe de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 ppm de amoníaco por gramo de fibra. Por ejemplo, la celulosa modificada puede absorber de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 ppm, o de aproximadamente 7 a aproximadamente 10 ppm, o de aproximadamente 8 a aproximadamente 10 ppm de amoníaco por gramo de fibra.

10 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada tiene propiedades mejoradas de control del olor y un brillo mejorado en comparación con la fibra kraft estándar. En al menos una realización, la fibra de celulosa modificada tiene un brillo que varía de aproximadamente 85 a aproximadamente 92, y es capaz de reducir el olor. Por ejemplo, la celulosa modificada puede tener un brillo que varía de aproximadamente 85 a aproximadamente 92, y absorbe de aproximadamente 5 a aproximadamente 10 ppm de amoníaco por gramo de fibra.

15 En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada tiene un Prueba de Citotoxicidad de Elución MEM, ISO 10993-5, de menos de 2 en una escala de cero a cuatro. Por ejemplo, la citotoxicidad puede ser menos de aproximadamente 1,5 o menos de aproximadamente 1.

20 Se sabe que la celulosa oxidada, en particular la celulosa que comprende grupos aldehído y/o de ácido carboxílico, presenta una actividad antiviral y/o antimicrobiana. Ver, p. ej., Song y col., *Novel antiviral activity of dialdehyde starch* Electronic J. Biotech., Vol. 12, N.º 2, 2009; la patente US-7.019.191 a Looney y col. Por ejemplo, se sabe que los grupos aldehído en el almidón de dialdehído proporcionan actividad antiviral, y la celulosa oxidada y celulosa regenerada oxidada, por ejemplo, que contengan grupos de ácido carboxílico, se han utilizado con frecuencia en aplicaciones de cuidado de heridas, en parte debido a sus propiedades bactericidas y hemostáticas. Por tanto, en algunas realizaciones, las fibras de celulosa de la descripción pueden presentar actividad antiviral y/o antimicrobiana. En al menos una realización, la fibra de celulosa modificada presenta actividad antibacteriana. En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada presenta actividad antiviral.

30 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada de la descripción tiene un DP de nivelación de menos de 200, tal como menos de aproximadamente 100, o menos de aproximadamente 80, o menos de aproximadamente 75, o menos de aproximadamente 50 o menos de o igual a aproximadamente 48. El DP de nivelación se puede medir mediante métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, mediante los métodos descritos en *Battista, y col., Level-Off Degree of Polymerization, Division of Cellulose Chemistry, Symposium on Degradation of Cellulose and Cellulose Derivatives*, 127th Meeting, ACS, Cincinnati, Ohio, marzo-abril de 1955.

35 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada tiene un número kappa menor de aproximadamente 2. Por ejemplo, la fibra kraft modificada puede tener un número kappa menor de aproximadamente 1,9. En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada tiene un número kappa que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,9, tal como de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,7, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,6, tal como, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5, o de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 0,5.

45 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada es una fibra kraft blanqueada en un proceso de múltiples etapas, en donde una etapa de oxidación es seguida por al menos una etapa de blanqueo. En tales realizaciones, la fibra modificada tras la al menos una etapa de blanqueo tiene un “número k”, medido según TAPPI UM 251, que varía de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1,2. Por ejemplo, el número de k puede variar de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,2, o de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,2, o de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,2, o de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 1,2.

50 En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada tiene un número de cobre mayor de aproximadamente 2. En algunas realizaciones, el número de cobre es mayor de 2,0. En algunas realizaciones, el número de cobre es mayor de aproximadamente 2,5. Por ejemplo, el número de cobre puede ser mayor de aproximadamente 3. En algunas realizaciones, el número de cobre varía de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5,5, tal como de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,5, por ejemplo, de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,2.

55 En al menos una realización, el contenido de hemicelulosa de la fibra kraft modificada es prácticamente igual que el de la fibra kraft no blanqueada estándar. Por ejemplo, el contenido de hemicelulosa para una fibra kraft de madera blanda puede variar de aproximadamente 16 % a aproximadamente 18 %. Por ejemplo, el contenido de hemicelulosa de una fibra kraft de madera dura puede variar de aproximadamente 18 % a aproximadamente 25 %.

60 III. Procesamiento posterior - Hidrólisis ácida/alcalina

65 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada de la descripción es adecuada para la producción de derivados de celulosa, por ejemplo, para la producción de éteres de celulosa de menor viscosidad, éteres de celulosa y celulosa microcristalina. En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada de la descripción es fibra kraft modificada hidrolizada. Como se utiliza en la presente memoria, “fibra kraft modificada hidrolizada”, “fibra kraft

hidrolizada” y similares se entiende que significa fibra que se ha hidrolizado con cualquier tratamiento ácido o alcalino que se sabe que despolimeriza la cadena de celulosa. En algunas realizaciones, la fibra kraft, según la descripción, se trata adicionalmente para reducir su viscosidad y/o su grado de polimerización. Por ejemplo, la fibra kraft, según la descripción, puede tratarse con un ácido o una base.

En algunas realizaciones, la descripción proporciona un método para tratar la fibra kraft, comprendiendo la fibra kraft de blanqueo, según la descripción, y después hidrolizar la fibra kraft blanqueada. La hidrólisis puede realizarse por cualquier método conocido por los expertos en la técnica. En algunas realizaciones, la fibra kraft blanqueada se hidroliza con al menos un ácido. En algunas realizaciones, la fibra kraft blanqueada se hidroliza con un ácido seleccionado de ácido sulfúrico, ácidos minerales y ácido clorhídrico.

La descripción también proporciona un método para producir éteres de celulosa. En algunas realizaciones, el método para producir éteres de celulosa comprende una fibra kraft de blanqueo, según la descripción, tratando la fibra kraft blanqueada con al menos un agente alcalino, tal como hidróxido sódico y haciendo reaccionar las fibras con al menos un agente de eterificación.

La descripción también proporciona métodos para producir ésteres de celulosa. En algunas realizaciones, el método para producir ésteres de celulosa comprende una fibra kraft de blanqueo, según la descripción, tratando la fibra kraft de blanqueo con un catalizador, tal como ácido sulfúrico, y tratando después la fibra con al menos un anhídrido acético o un ácido acético. En una realización alternativa, el método para producir acetatos de celulosa comprende una fibra kraft de blanqueo, según la descripción, hidrolizando la fibra kraft blanqueada con ácido sulfúrico, y tratando la fibra kraft hidrolizada con al menos un anhídrido acético o con ácido acético.

La descripción proporciona, además, métodos para producir celulosa microcristalina. En algunas realizaciones, el método para producir celulosa microcristalina comprende proporcionar fibra kraft blanqueada, según la descripción, hidrolizando la fibra kraft blanqueada con al menos un ácido hasta alcanzar el DP deseado o bajo condiciones para llegar al DP de nivelación. En otra realización, la fibra kraft blanqueada hidrolizada se trata mecánicamente, por ejemplo, mediante triturado, molienda o cizalladura. Los métodos para tratar mecánicamente las fibras kraft hidrolizadas en la producción de celulosa microcristalina son conocidos por los expertos en la técnica, y pueden proporcionar tamaños de partículas deseados. Otros parámetros y condiciones adecuadas para producir celulosa microcristalina son conocidos, y se describen por ejemplo en las patentes US-2.978.446 y US-5.346.589.

En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada, según la descripción, se trata adicionalmente con un agente alcalino o un agente cáustico para reducir su viscosidad y/o su grado de polimerización. El tratamiento alcalino, un pH por encima de aproximadamente 9, provoca que los dialdehídos reaccionen y experimenten una eliminación de beta-hidroxi. Esta fibra modificada adicionalmente que ha sido tratada con un agente alcalino puede ser útil también en la producción de papel tisú, toallas y también otros productos absorbentes, y en aplicaciones de derivados de celulosa. En más procesos convencionales de elaboración de papel, a menudo se añaden agentes de resistencia a la suspensión de fibra para modificar las propiedades físicas de los productos finales. Esta fibra modificada alcalina puede utilizarse para reemplazar parte o todo del agente regulador de resistencia que se utiliza en la producción de papel tisú y toallas.

Como se ha descrito anteriormente, existen tres tipos de productos de fibra que pueden prepararse mediante los procesos descritos en la presente memoria. El primer tipo de fibra es fibra que haya sido tratada mediante oxidación catalítica, y es una fibra casi indistinguible de su contraparte convencional (al menos en lo que respecta a las propiedades físicas y de elaboración de papel); pero que tiene una funcionalidad asociada con ella que le otorga una o más de sus propiedades de control de olor, bajo y ultra bajo DP, y/o la capacidad de convertir “in-situ” la fibra en un fibra de bajo DP/baja viscosidad en condiciones de hidrólisis alcalina o ácida, tales como las condiciones de producción de derivados de celulosa, p. ej., la producción de éter o de acetato. Las características físicas y las propiedades de elaboración de papel de este tipo de fibra la hacen adecuada para utilizar en aplicaciones de productos absorbentes y de elaboración de papel típicos. Por otra parte, la funcionalidad mejorada, p. ej., aldehídica y carboxílica, y las propiedades asociadas con dicha funcionalidad, hace que esta fibra sea más deseable y más versátil que la fibra kraft estándar.

El segundo tipo de fibra es fibra que ha sido sometida a oxidación catalítica y después ha sido tratada con un agente alcalino o cáustico. El agente alcalino hace que la fibra se descomponga en los sitios de funcionalidad carbonilo que se agregaron a lo largo del proceso de oxidación. Esta fibra tiene diferentes propiedades físicas y de fabricación de papel que la fibra que ha solo sido sometida a oxidación, pero puede presentar niveles de DP iguales o similares debido a que la prueba utilizada para medir la viscosidad y, por lo tanto, el DP somete a la fibra a un agente cáustico. Sería evidente para el experto en la materia que diferentes agentes alcalinos y niveles pueden proporcionar diferentes niveles de DP.

El tercer tipo de fibra es fibra que ha sido sometida a oxidación catalítica y después se ha tratado en una etapa de hidrólisis ácida. La hidrólisis ácida produce una descomposición de la fibra, posiblemente a niveles consistentes con su DP de nivelación.

IV. Productos elaborados a partir de fibras kraft

La presente descripción proporciona productos fabricados a partir de fibra kraft modificada descrita en la presente memoria. En algunas realizaciones, los productos son aquellos hechos, típicamente, de fibra kraft estándar. En otras realizaciones, los productos son aquellos hechos, típicamente, a partir de linter de algodón o pulpa de sulfito. Más específicamente, la fibra modificada de la presente invención puede utilizarse, sin modificación adicional, en la producción de productos absorbentes y como material de partida en la preparación de derivados químicos, tales como éteres y ésteres. Hasta ahora, no se ha comercializado fibra que sea útil para reemplazar tanto la celulosa de alto contenido alfa, como la pulpa de algodón y de sulfito, así como la fibra kraft tradicional.

Frases tales como “que puede ser sustituida por linter de algodón (o pulpa de sulfito)...” e “intercambiable con linter de algodón (o pulpa de sulfito)...” y “que se puede usar en lugar de linter de algodón (o pulpa de sulfito)...” y similares, sólo significan que la fibra tiene propiedades adecuadas para usar en la aplicación final normalmente elaborada utilizando linter de algodón (o pulpa de sulfito). La expresión no pretende significar que la fibra tiene necesariamente todas las mismas características que el linter de algodón (o pulpa de sulfito).

En algunas realizaciones, los productos son productos absorbentes, que incluyen, pero no se limitan a, dispositivos médicos, incluyendo productos para el cuidado de heridas (p. ej., vendajes), almohadillas sanitarias para pañales de bebés, productos para adultos incontinentes, productos para la higiene femenina, incluyendo, por ejemplo, compresas y tampones higiénicos, productos *air-laid* de tela no tejida, compuestos *air-laid*, paños “de mesa”, servilletas, papel tisú, toallas y similares. Los productos absorbentes, según la presente descripción, pueden ser desechables. En esas realizaciones, la fibra modificada, según la invención, se puede usar como un sustituto total o parcial de la fibra de madera dura o madera blanda blanqueada que se utiliza, típicamente, en la producción de estos productos.

En algunas realizaciones, la fibra de celulosa modificada está en forma de pulpa de pelusa, y tiene una o más propiedades que hacen que la fibra de celulosa modificada sea más eficaz en productos absorbentes que las pulpas de pelusa convencionales. Más específicamente, la fibra modificada de la presente invención puede tener una mejor capacidad de compresión y un mejor control del olor, lo que la hace deseable como sustituto de la fibra de pulpa de pelusa disponible en la actualidad. Debido a la mejor capacidad de compresión de la fibra de la presente descripción, es útil en realizaciones que busquen producir estructuras absorbentes más delgadas y más compactas. Un experto en la técnica, al comprender la naturaleza compresible de la fibra de la presente descripción, podría imaginar fácilmente los productos absorbentes en los que podría utilizarse esta fibra. A manera de ejemplo, en algunas realizaciones, la descripción proporciona un producto de higiene ultrafino que comprende las fibras kraft modificadas de la descripción. Los núcleos de pelusa ultrafinos se utilizan, típicamente, en, por ejemplo, productos para la higiene femenina o pañales para bebés. Otros productos que podrían producirse con la fibra de la presente descripción podrían ser cualquiera que requiera un núcleo absorbente o una capa absorbente comprimida. Cuando se comprime, la fibra de la presente invención no presenta una pérdida, o no de manera sustancial, de absorbencia, sino que muestra una mejora en la flexibilidad.

La fibra modificada de la presente invención puede, sin modificación adicional, usarse, además, en la producción de productos absorbentes que incluyen, pero no se limitan a, papel tisú, toallas, servilletas y otros productos de papel que se forman en una máquina tradicional de fabricación de papel. Los procesos tradicionales de fabricación de papel incluyen la preparación de una suspensión de fibra acuosa que, típicamente, se deposita sobre un alambre de formación, de donde se retira posteriormente el agua. La mejor funcionalidad de las fibras de celulosa modificada de la presente descripción puede proporcionar características mejoradas del producto en productos que incluyen estas fibras modificadas. Por las razones expuestas anteriormente, la fibra modificada de la presente invención puede hacer que los productos elaborados con la misma presenten mejoras de resistencia, probablemente asociadas con la mejor funcionalidad de las fibras. La fibra modificada de la invención puede también dar como resultado productos con una suavidad mejorada.

En algunas realizaciones, la fibra modificada de la presente descripción, sin modificaciones adicionales, se puede utilizar en la fabricación de éteres de celulosa (por ejemplo, carboximetilcelulosa) y ésteres como sustituto de fibra con un muy alto DP, de aproximadamente 2950 a aproximadamente 3980 (es decir, fibra que tenga una viscosidad, medida mediante un 0,5 % de CED capilar, que varíe de aproximadamente 30 mPa•s a aproximadamente 60 mPa•s) y un porcentaje muy alto de celulosa (por ejemplo, 95 % o mayor), tal como aquellos derivados de linter de algodón y de fibras de madera blanda blanqueada producidas mediante el proceso de formación de pulpa de sulfito ácido. La fibra modificada de la presente invención que no haya sido sometida a hidrólisis ácida, por lo general, recibe este tratamiento de hidrólisis ácida en el proceso de producción, para crear éteres o ésteres de celulosa.

Como se describe, el segundo y tercer tipos de fibras se producen a través de procesos que derivatizan o hidrolizan la fibra. Estas fibras también pueden ser útiles en la producción de artículos absorbentes, productos de papel absorbente y derivados de celulosa, incluyendo éteres y ésteres.

V. Productos hidrolizados ácidos/alcalinos

En algunas realizaciones, esta descripción proporciona una fibra kraft modificada que se puede usar como un sustituto de linter de algodón o pulpa de sulfito. En algunas realizaciones, esta descripción proporciona una fibra

kraft modificada que se puede usar como sustituto de línter de algodón o de pulpa de sulfito, por ejemplo, en la fabricación de éteres de celulosa, acetatos de celulosa y celulosa microcristalina.

5 Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el aumento en el contenido de aldehído con respecto a la pasta kraft convencional proporciona sitios activos adicionales para la eterificación a productos finales, tales como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa y similares, lo que permite la producción de una fibra que se pueda utilizar tanto para la fabricación de papel como para los derivados de celulosa.

10 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada tiene propiedades químicas que lo hacen adecuado para la fabricación de éteres de celulosa. Por lo tanto, la descripción proporciona un éter de celulosa derivado de una fibra kraft modificada, como se ha descrito. En algunas realizaciones, el éter de celulosa se selecciona de etilcelulosa, metilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, carboximetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa e hidroxietilmetilcelulosa. Se cree que los éteres de celulosa de la descripción pueden usarse en cualquier aplicación donde se usen, tradicionalmente, éteres de celulosa. Por ejemplo, y no de forma excluyente, los éteres de celulosa de la descripción pueden usarse en recubrimientos, tintas, aglutinantes, comprimidos de fármacos de liberación controlada y películas.

15 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada tiene propiedades químicas que la hacen adecuada para la fabricación de ésteres de celulosa. Por lo tanto, la descripción proporciona un éster de celulosa, tal como un acetato de celulosa, derivado de fibras kraft modificadas de la descripción. En algunas realizaciones, la descripción proporciona un producto que comprende un acetato de celulosa derivado de la fibra kraft modificada de la descripción. Por ejemplo, y no de forma excluyente, los ésteres de celulosa de la descripción se pueden usar en mobiliario para el hogar, cigarrillos, tintas, productos absorbentes, dispositivos médicos y plásticos, incluyendo, por ejemplo, pantallas LCD y de plasma, y parabrisas.

20 En algunas realizaciones, la fibra kraft modificada tiene propiedades químicas que la hacen adecuada para la fabricación de celulosa microcristalina. La producción de celulosa microcristalina requiere material de partida celulósico relativamente limpio y altamente purificado. Como tal, para su producción, tradicionalmente, se han usado predominantemente pulpas de sulfito costosas. La presente descripción proporciona celulosa microcristalina derivada de fibra kraft modificada de la descripción. Por lo tanto, la descripción proporciona una fuente de celulosa rentable para la producción de celulosa microcristalina. En algunas realizaciones, la celulosa microcristalina se deriva de fibra kraft modificada que tenga un DP que sea menor de aproximadamente 100, por ejemplo, menor de aproximadamente 75 o menor de aproximadamente 50. En algunas realizaciones, la celulosa microcristalina se deriva de fibra kraft modificada que tenga un valor R10 que varíe de aproximadamente 65 % a aproximadamente 85 %, por ejemplo, de aproximadamente 70 % a aproximadamente 85 %, o de aproximadamente 75 % a aproximadamente 85 %, y un valor R18 que varíe de aproximadamente 75 % a aproximadamente 90 %, por ejemplo, de aproximadamente 80 % a aproximadamente 90 %, por ejemplo, de aproximadamente 80 % a aproximadamente 87 %.

25 La celulosa modificada de la descripción puede usarse en cualquier aplicación en la que tradicionalmente se use celulosa microcristalina. Por ejemplo, y no de forma excluyente, la celulosa modificada de la descripción se puede usar en aplicaciones farmacéuticas o nutracéuticas, aplicaciones alimenticias, aplicaciones cosméticas, aplicaciones de papel o como un compuesto estructural. Por ejemplo, la celulosa modificada de la descripción puede ser un aglutinante, un diluyente, un disgregante, un lubricante, un coadyuvante de formación de comprimidos, un estabilizante, un agente texturizante, un sustituto de grasa, un agente de carga, un agente antiaglomerante, un agente espumante, un emulsionante, un espesante, un agente separador, un agente gelificante, un material portador, un opacificante o un modificador de la viscosidad. En algunas realizaciones, la celulosa microcristalina es un coloide

VI. Productos que comprenden productos hidrolizados ácidos

30 En algunas realizaciones, la descripción proporciona un producto farmacéutico que comprende una celulosa microcristalina que se ha producido de una fibra kraft modificada de la descripción que se ha hidrolizado. El producto farmacéutico puede ser cualquier producto farmacéutico en el que tradicionalmente se utilice la celulosa microcristalina. Por ejemplo, y no de forma excluyente, el producto farmacéutico puede seleccionarse de comprimidos y cápsulas. Por ejemplo, la celulosa microcristalina de la presente descripción puede ser un diluyente, un disgregante, un aglutinante, un coadyuvante de compresión, un recubrimiento y/o un lubricante. En otras realizaciones, la descripción proporciona un producto farmacéutico que comprende al menos una fibra kraft derivatizada modificada de la descripción, tal como una fibra kraft modificada hidrolizada.

35 En algunas realizaciones, la descripción proporciona un producto alimenticio que comprende una fibra kraft blanqueada de la descripción que se ha hidrolizado. En algunas realizaciones, la descripción proporciona un producto alimenticio que comprende al menos un producto derivado de fibra kraft blanqueada de la descripción. En otras realizaciones, la descripción proporciona un producto alimenticio que comprende celulosa microcristalina derivada de fibras kraft de la descripción. En algunas realizaciones, el producto alimenticio comprende celulosa microcristalina coloidal derivada de fibras kraft de la descripción. El producto alimenticio puede ser cualquier producto alimenticio en el que tradicionalmente se utilice celulosa microcristalina. Las categorías alimenticias ilustrativas en las que se puedan utilizar celulosa microcristalina son muy conocidas por los expertos en la técnica, y se pueden encontrar, por ejemplo, en el Codex Alimentarius, por ejemplo, en la Tabla 3. Por ejemplo, la celulosa microcristalina derivada de las fibras kraft modificadas

químicamente de la descripción puede ser un agente antiaglomerante, un agente de carga, un emulsionante, un agente espumante, un estabilizante, un espesante, un agente gelificante y/o un agente de suspensión.

5 Los expertos en la técnica también pueden imaginar otros productos que comprendan derivados de celulosa y celulosa microcristalina derivados de fibras kraft modificadas químicamente, según la descripción. Estos productos pueden encontrarse, por ejemplo, en aplicaciones cosméticas e industriales.

10 Como se utiliza en la presente memoria, “aproximadamente” pretende tener en cuenta las variaciones debidas al error experimental. Debe entenderse que todas las mediciones se modifican por medio de la palabra “aproximadamente”, se mencione o no explícitamente “aproximadamente”, salvo que se indique lo contrario de forma específica. Por lo tanto, por ejemplo, la afirmación “una fibra que tenga una longitud de 2 mm” se entiende que pretende decir “una fibra que tenga una longitud de aproximadamente 2 mm”.

15 Los detalles de una o de más realizaciones no limitativas de la invención se exponen en los siguientes ejemplos. Otras realizaciones de la invención serán evidentes para los expertos en la técnica, después de considerar la presente descripción.

Ejemplos

20 A. Protocolos de prueba

1. La solubilidad cáustica (R10, S10, R18, S18) se mide según TAPPI T235-cm00.
2. El contenido de carboxilo se mide según TAPPI T237-cm98.
3. El contenido de aldehído se mide según el procedimiento patentado de Econotech Services LTD, ESM 055B.
- 25 4. El número de cobre se mide según TAPPI T430-cm99.
5. El contenido de carbonilo se calcula a partir del número de cobre, según la fórmula: $\text{carbonilo} = (\text{Cu. N.}^\circ - 0,07)/0,6$, de *Biomacromolecules* de 2002, 3, 969-975.
6. La viscosidad de 0,5 % de CED capilar se mide según TAPPI T230-om99.
7. La viscosidad intrínseca se mide según ASTM D1795 (2007).
- 30 8. El DP se calcula a partir de una viscosidad de 0,5 % de CED capilar, según la fórmula: $\text{DPw} = -449,6 + 598,4 \ln(0,5 \text{ \% de CED capilar}) + 118,02 \ln^2(0,5 \text{ \% de CED capilar})$, de la Cellucon Conference de 1994, publicada en *The Chemistry and Processing Of Wood And Plant Fibrous Materials*, p. 155, woodhead Publishing Ltd, Abington Hall, Abington, Cambridge CBI 6 AH, Inglaterra, J.F. Kennedy, y col. editores.
9. Los carbohidratos se miden según TAPPI T249-cm00 con un análisis mediante cromatografía de iones Dionex.
- 35 10. El contenido de celulosa se calcula a partir de la composición de carbohidratos según la fórmula: $\text{Celulosa} = \text{Glucano} - (\text{Manano}/3)$, de *TAPPI Journal* 65 (12): 78-80 1982.
11. El contenido de hemicelulosa se calcula a partir de la suma de azúcares menos el contenido de celulosa.
12. La longitud y grosor de la fibra se determina en un *Fiber Quality Analyzer*TM de OPTEST, Hawkesbury, Ontario, según los procedimientos estándares del fabricante.
- 40 13. La tracción de tramo cero en húmedo se determina según TAPPI T273-pm99.
14. La drenabilidad se determina según TAPPI T227-om99.
15. El valor de retención de agua se determina según TAPPI UM 256.
16. Las extractivas de DCM (diclorometano) se determinan según TAPPI T204-cm97.
17. El contenido de hierro se determina por digestión ácida y análisis mediante ICP.
- 45 18. El contenido de ceniza se determina según TAPPI T211-om02.
19. El peróxido residual se determina según el procedimiento Interox.
20. El brillo se determina según TAPPI T525-om02.
21. La porosidad se determina según TAPPI 460-om02.
22. El factor de rotura se determina según TAPPI T403-om02.
- 50 23. El factor de desgarro se determina según TAPPI T414-om98.
24. La longitud de rotura y de estiramiento se determina según TAPPI T494-om01.
25. La opacidad se determina según TAPPI T425-om01.
26. La porosidad Frazier se determina en un instrumento Frazier de baja permeabilidad al aire de Frazier Instruments, Hagerstown, MD, según los procedimientos del fabricante.
- 55 27. La longitud de fibra y el factor de forma se determinan con un analizador de fibra L&W de Lorentzen & Wettre, Kista, Suecia, según los procedimientos estándares del fabricante.
28. La suciedad y las agramizas se determinan según TAPPI T213-om01.

60 B. Método ilustrativo para elaborar fibra de celulosa modificada

Una pasta kraft semi blanqueada o casi totalmente blanqueada puede tratarse con un ácido, hierro y peróxido de hidrógeno, con el objetivo de reducir la viscosidad de la fibra o el DP. La fibra puede ajustarse hasta un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 (si no está ya en este intervalo) con ácido sulfúrico, clorhídrico o acético, o un filtrado de la lavadora de una etapa de blanqueo ácida, tal como una etapa de dióxido de cloro. El hierro puede ser añadido en forma de Fe^{+2} , por ejemplo, puede añadirse hierro como sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). El sulfato ferroso puede disolverse en agua en una concentración que varíe de

aproximadamente 0,1 a aproximadamente 48,5 g/l. La solución de sulfato ferroso puede añadirse a una velocidad de aplicación que varíe de aproximadamente 25 a aproximadamente 200 ppm de Fe^{+2} con respecto al peso seco de pata. La solución de sulfato ferroso puede, a continuación, mezclarse a fondo con la pasta ajustada al pH a una consistencia de aproximadamente 1 % a aproximadamente 15 %, medida como contenido de pasta seco de la masa total de pasta húmeda. El peróxido de hidrógeno (H_2O_2) se puede, a continuación, añadir como una solución con una concentración de aproximadamente 1 % a aproximadamente 50 % en peso de H_2O_2 en agua, en una cantidad de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 3 % con respecto al peso seco de la pasta. La pasta a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 mezclada con el sulfato ferroso y el peróxido se puede dejar reaccionar durante un tiempo que varíe de aproximadamente 40 a aproximadamente 80 minutos, a una temperatura de aproximadamente 60 a aproximadamente 80 grados Celsius. La reducción del grado de viscosidad (o DP) depende de la cantidad de peróxido consumida en la reacción, que es una función de la concentración y cantidad de peróxido y hierro aplicados, y el tiempo y temperatura de retención.

El tratamiento se puede realizar en una típica planta blanqueadora de cinco etapas con la secuencia estándar de D_0 E1 D1 E2 D2. Con ese esquema no se requieren tanques, bombas, mezcladores, torres o lavadoras adicionales. La cuarta etapa o etapa E2 se puede usar, preferiblemente, para el tratamiento. La fibra en la lavadora de la etapa D1 se puede ajustar a un pH de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, según sea necesario, añadiendo ácido o filtrado de la etapa D2. Una solución de sulfato ferroso puede añadirse a la pasta tanto (1) pulverizándola sobre la placa de la lavadora de la etapa D1 a través de los cabezales de ducha existentes o un nuevo cabezal, (2) añadida a través de un mecanismo de pulverización al repulpador, o (3) añadida a través de un punto de adición antes de un mezclador o una bomba para la cuarta etapa. El peróxido como una solución puede añadirse después del sulfato ferroso en un punto de adición en un mezclador o una bomba antes de la torre de la cuarta etapa. También puede añadirse vapor, según sea necesario, antes de la torre, en un mezclador de vapor. Después, la pasta puede hacerse reaccionar en la torre durante un tiempo de retención adecuado. La pasta modificada químicamente puede entonces lavarse en la lavadora de la cuarta etapa de una manera normal. Opcionalmente, puede lograrse un blanqueado adicional después del tratamiento mediante la quinta etapa, o etapa D2, llevada a cabo de una manera normal.

Ejemplo 1

Métodos para preparar las fibras de la descripción

A. Método de molienda A

La celulosa de Pino del Sur se digirió y se deslignificó con oxígeno en una etapa convencional de deslignificación con oxígeno de dos etapas, a un número kappa de aproximadamente 9 a aproximadamente 10. La pasta deslignificada se blanqueó en una planta de blanqueo de cinco etapas, con una secuencia de $D_0(\text{EO})D1E2D2$. Antes de la etapa cuarta, o etapa E2, el pH de la pasta se ajustó a un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 5, con filtrado de una etapa D de la secuencia. Después de que el pH se ajustara, un 0,2 % de peróxido de hidrógeno con respecto al peso seco de la pasta, y 25 ppm de Fe^{+2} en forma de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con respecto al peso seco de la pasta, se añadieron a las fibras kraft en la torre de la etapa E2 y se hizo reaccionar durante aproximadamente 90 minutos, a una temperatura de aproximadamente 78 a aproximadamente 82 grados Celsius. Las fibras reaccionadas se lavaron a continuación en la lavadora de la cuarta etapa, y después se blanquearon con dióxido de cloro en la quinta etapa (D2).

B. Método de molienda B

Las fibras se prepararon como se describe en el Método de molienda A, salvo que la pasta se trató con un 0,6 % de peróxido y 75 ppm de Fe^{+2} .

C. Método de molienda C

Las fibras se prepararon como se describe en el Método de molienda A, salvo que la pasta se trató con un 1,4 % de peróxido y 100 ppm de Fe^{+2} .

Propiedades de las fibras ilustrativas

Las muestras de fibras preparadas según los Métodos de molienda A (muestra 2), B (muestra 3) y C (muestra 4) se recolectaron después de la secuencia blanqueadora de cinco etapas descrita anteriormente. Varias propiedades de estas muestras junto con una fibra de calidad de pelusa estándar (GP Leaf River Cellulose, New Augusta, MS; Muestra 1) y una muestra comercialmente disponible (PEACH™, comercializada por Weyerhaeuser Co.; Muestra 5), se midieron según los protocolos descritos anteriormente. Los resultados de estas mediciones se indican en la Tabla 1 siguiente.

Tabla 1

		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4	Muestra 5
Medición de fibra		GP Leaf River Cellulose, fibra de calidad de pelusa	Método de molienda A	Método de molienda B	Método de molienda C	Weyerhaeuser Co. PEACH
R10	%	86,8	85,2	82,4	72,5	78,4
S10	%	13,2	14,8	17,6	27,5	21,6
R18	%	87,0	87,2	85,4	78,7	84,4
S18	%	13,0	12,8	14,6	21,3	15,6
ΔR		0,2	2,0	3,0	6,2	6,0
Carboxilo	mEq/100 g	3,13	3,53	3,70	3,94	3,74
Aldehídos	mEq/100 g	0,97	1,24	2,15	4,21	0,87
N.º de cobre		0,51	1,2	1,3	4,25	1,9
Carbonilo calculado	mmol/100 g	0,73	1,88	2,05	6,97	3,05
Relación Carbonilo calculado/Aldehído		0,75	1,52	0,95	1,66	3,5
Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	mPa·s	15,0	8,9	6,5	3,50	4,16
Viscosidad intrínseca	$[\eta]$ dl/g	7,14	5,44	4,33	2,49	3,00
DP calculado	DP _w	2036	1423	1084	485	643
Glucano	%	83,0	85,9	84,6	85,4	82
Xilano	%	9,0	8,8	9,4	8,2	8,4
Galactano	%	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Manano	%	5,9	5,4	5,3	5,5	6,2
Arabinano	%	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3
Celulosa calculada	%	81,0	84,1	82,8	83,6	79,9
Hemicelulosa calculada	%	17,5	16,5	17,0	16,1	17,2
Longitud de fibra L _{wl}	mm	2,34	2,57	2,53	2,30	2,19
Longitud de fibra L _{ww}	mm	3,39	3,34	3,34		3,01
Grosor			0,222	0,234	0,19	0,254
Longitud de rotura de tramo cero en húmedo	km	9,38		6,83	5,01	2,3
Extractos de DCM			0,006	0,006		
Hierro	ppm		5,5	4,4		
Brillo WRV	% de ISO	89,6	89,0	88,2	88,5	88,5

5 Como se indica en la Tabla 1, no se midió el contenido de hierro de la fibra de control, Muestra 1. Sin embargo, se tomó el contenido de hierro de cuatro muestras de pasta molidas bajo las mismas condiciones que las indicadas para la Muestra 1. El contenido de hierro de esas muestras promediaron 2,6 ppm. En consecuencia, para la Muestra 1, se esperaba que el contenido de hierro fuese del orden de aproximadamente 2,5 ppm.

10 Como puede verse en la Tabla 1, la fibra modificada, según la presente invención, es inesperadamente diferente tanto de la fibra de control, Muestra 1, como de una fibra oxidada alternativa disponible comercialmente, Muestra 5, en el contenido total de carbonilo, así como en el contenido de carboxilo y en el contenido de aldehído. En la medida en que exista una diferencia entre el total de grupos carbonilo y grupos aldehído, la funcionalidad carbonilo adicional puede ser en forma de otras cetonas. Los datos muestran que podemos conseguir niveles relativamente altos de aldehídos, a la vez que se retienen grupos ácido carboxílico, y a la vez que se retiene una relación casi unitaria de aldehídos a grupos carbonilo totales (como se observa en la Tabla 1, aproximadamente 1,0 [0,95] a 1,6). Esto es más sorprendente en una fibra que presenta alto brillo y que también es relativamente resistente y absorbente.

20 Como puede verse en la Tabla 1, la fibra de calidad de pelusa estándar (Muestra 1) tuvo un contenido de carboxilo de 3,13 mEq/100 g, y un contenido de aldehído de 0,97 mEq/100 g. Tras un tratamiento de baja dosis con un 0,2 % de H₂O₂ y 25 ppm de Fe⁺² (Muestra 2), o un tratamiento de dosis más alta con un 0,6 % de H₂O₂ y 75 ppm de Fe⁺² (Muestra 3), o un tratamiento de dosis más alta con un 1,4 % de H₂O₂ y 100 ppm de Fe⁺² (Muestra 4), la longitud de fibra y el contenido de celulosa calculado permanecieron relativamente invariables, y la resistencia de la fibra, medida mediante el método de tramo cero en húmedo disminuyó algo, pero todos los contenidos de carboxilo, de carbonilo y de aldehído aumentaron, lo que indica una extensa oxidación de la celulosa.

25

- 5 En comparación, una muestra comercialmente disponible de fibra kraft oxidada de madera blanda de Pino del Sur fabricada mediante un método alternativo (Muestra 5), muestra una reducción significativa de la longitud de la fibra y aproximadamente un 70 por ciento de pérdida en la resistencia de fibra, según lo medido por el método de tramo cero en húmedo, en comparación con la fibra de calidad de pelusa indicada como Muestra 1. El contenido de aldehído de la Muestra 5 prácticamente no ha cambiado con respecto a las fibras de calidad de pelusa estándares, aunque las fibras de la invención preparadas mediante los métodos de molienda A-C (Muestras 2-4) tenían niveles muy elevados de aldehído, representando de aproximadamente un 70 a aproximadamente un 100 por cien del contenido de carbonilo calculado total de la celulosa. En cambio, el nivel de aldehído PEACH® fue inferior al 30 por ciento del contenido de carbonilo calculado total de la celulosa. La relación de carbonilo total a aldehído parece ser un buen indicador de una fibra que tenga la amplia aplicabilidad de las fibras modificadas dentro del alcance de esta descripción, particularmente si la relación está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 2, como son las Muestras 2-4. Las fibras de baja viscosidad, tales como las Muestras 3 y 4, y con relaciones carbonilo/aldehído de aproximadamente 1,5 a menos de 2,0, mantuvieron la longitud de fibra, mientras que las de la Muestra 5 comparativa, no.
- 10
- 15 La drenabilidad, densidad y resistencia de la fibra estándar descrita anteriormente (Muestra 1), fueron comparadas con las de la Muestra 3 descrita anteriormente. Los resultados de este análisis se describen en la Tabla 2.

Tabla 2 propiedades de la pasta, el papel y la fibra de la fibra kraft estándar y modificada

	Revoluciones de refinado PFI	Drenabilidad (CSF)	Densidad g/cm ³	Longitud de rotura km	Longitud de rotura de tramo cero en húmedo km
Pelusa de Standard Leaf River que tenga una viscosidad de 0,5 % de CED capilar de aproximadamente 15 mPa*s (Muestra 1)	0	737	0,538	2,16	9,38
	300	721	0,589	3,57	
Fibra de celulosa modificada como en (ULDP) que tenga una viscosidad de 0,5 % de CED capilar 6,5 mPa*s (Muestra 3)	0	742	0,544	2,19	6,83
	300	702	0,595	3,75	

- 20 Como puede observarse en la Tabla 2 anterior, las fibras de celulosa modificadas, según esta descripción, pueden tener una drenabilidad comparable a la de las fibras de pelusa estándar que no hayan sufrido un tratamiento por oxidación en la secuencia de blanqueo.

25 Ejemplo 2

- Una muestra de pasta de Pino del Sur de la etapa D1 de una planta de blanqueo de OD(EOP)D(EP)D con una viscosidad de 0,5 % de CED capilar de aproximadamente 14,6 mPa*s se trató a aproximadamente un 10 % de consistencia, con aplicaciones de peróxido de hidrógeno de aproximadamente un 0,25 % a un 1,5 % y 50 o bien 100 ppm de Fe⁺² añadido como FeSO₄ 7H₂O. El Fe⁺² se añadió como una solución en agua y se mezcló a fondo con la pasta. El peróxido de hidrógeno como una solución al 3 % en agua, se mezcló después con la pasta. La pasta mezclada se mantuvo en un baño de agua durante 1 hora a 78 °C. Después del tiempo de reacción, la pasta se filtró y el filtrado se midió para el pH y el peróxido residual. La pasta se lavó y se determinó la viscosidad de 0,5 % de CED capilar según TAPPI T230. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

35 Tabla 3

H ₂ O ₂ añadido	H ₂ O ₂ consumido	Fe ⁺²	pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw
% en pasta	% en pasta	ppm en pasta	final	mPa*s		
Control				14,6		2003
0,25	0,25	100	4,8	8,6	6,0	1384
0,50	0,34	50	4,7	8,9	5,7	1423
0,50	0,50	100	4,8	6,8	7,8	1131
0,75	0,19	50	4,6	10,6	4,0	1621
0,75	0,75	100	4,7	5,8	8,8	967
1,0	0,20	50	4,6	9,0	5,6	1435
1,0	0,40	100	4,7	7,8	6,8	1278
1,5	0,30	50	4,6	10,0	4,6	1554
1,5	0,40	100	4,6	7,5	7,1	1235

Ejemplo 3

5 Una muestra de pasta de D1 de la planta de blanqueo que se describe en el Ejemplo 2, con una viscosidad de 0,5 % de CED capilar de 15,8 mPa*s (DPw 2101) se trató con un 0,75 % de peróxido de hidrógeno aplicado y se añadió Fe⁺² de 50 a 200 ppm, de la misma manera que en el Ejemplo 2, salvo que los tiempos de retención también variaron de 45 a 80 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

10

Tiempo de tratamiento	H ₂ O ₂ añadido	H ₂ O ₂ consumido	Fe ⁺²	pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw
minutos	% en pasta	% en pasta	ppm en pasta	final	mPa*s		2101
Control					15,8		1291
45	0,75	0,72	100	4,4	7,9	7,9	1035
60	0,75	0,75	200	4,1	6,2	9,6	1384
80	0,75	0,27	50		8,6	7,2	1018
80	0,75	0,75	100	4,6	6,1	9,7	2101

Ejemplo 4

15 Una muestra de pasta de D1 de la planta de blanqueo que se describe en el Ejemplo 2, con una viscosidad de 0,5 % de CED capilar de 14,8 mPa*s (DPw 2020) se trató con un 0,75 % de peróxido de hidrógeno y 150 ppm de Fe⁺², de la misma manera que se describe en el Ejemplo 2, salvo que el tiempo de tratamiento fue de 80 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

20

Tiempo de tratamiento	H ₂ O ₂ añadido	H ₂ O ₂ consumido	Fe ⁺²	pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw
minutos	% en pasta	% en pasta	ppm en pasta	final	mPa*s		
Control					14,8		2020
80	0,75	0,75	150	3,9	5,2	9,6	858

Ejemplo 5

25 Una pasta de Pino del Sur de la etapa D1 de una secuencia de OD₀(EO)D1 (EP)D2 con una viscosidad de 0,5 % de CED capilar de 15,6 mPa*s (DPw 2085) se trató al 10 % de consistencia con aplicaciones de peróxido de hidrógeno de un 0,25 % o un 0,5 % en peso de pasta, y 25, 50 ó 100 ppm de Fe⁺² añadido como FeSO₄ 7H₂O. El Fe⁺² se añadió como una solución en agua y se mezcló a fondo con la pasta. El peróxido de hidrógeno era una solución al 3 % en agua que después se mezcló con la pasta, y la pasta mezclada se mantuvo en un baño de agua durante 1 hora a 78 °C. Después del tiempo de reacción, la pasta se filtró y el filtrado se midió para el pH y el peróxido residual. La pasta se lavó y se determinó la viscosidad de 0,5 % de CED capilar según TAPPI T230. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

30

H ₂ O ₂ añadido	H ₂ O ₂ consumido	Fe ⁺²	pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw
% en pasta	% en pasta	ppm en pasta	final	mPa*s		
Control				15,6		2085
0,25	0,25	25	3,5	6,4	9,2	1068
0,50	0,50	50	2,9	4,5	11,1	717
0,50	0,50	100	2,7	4,5	11,1	717

35

Ejemplo 6

5 Otra muestra de pasta de D1, con una viscosidad de 0,5 % de CED capilar de 15,2 mPa*s (DPw 2053), se trató con un 0,10, un 0,25, un 0,50, o un 0,65 % de peróxido de hidrógeno, y 25, 50 ó 75 ppm de Fe⁺², de la misma manera que en el Ejemplo 5. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

Tiempo de tratamiento	H ₂ O ₂ añadido	H ₂ O ₂ consumido	Fe ⁺²	pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw
minutos	% en pasta	% en pasta	ppm en pasta	final	mPa*s		
Control					15,2		2053
60	0,10	0,10	25	4,1	9,6	5,6	1508
60	0,25	0,19	25	4,0	7,9	7,3	1291
60	0,50	0,40	50	3,5	6,7	8,5	1116
80	0,65	0,65	75	3,3	4,4	10,8	696

10 Ejemplo 7

15 Se recolectó una pasta de Pino del Sur de la etapa D1 de una secuencia de blanqueo de OD(EO)D(EP) D, tras aumentar el grado de designificación en las etapas de kraft y oxígeno, para producir una pasta con un menor DPw o una menor viscosidad de 0,5 % de CED capilar. La viscosidad de 0,5 % de CED capilar inicial fue de 12,7 mPa*s (DPw 1834). O bien un 0,50 o un 1,0 % de peróxido de hidrógeno se añadió con 100 ppm de Fe⁺². Otras condiciones de tratamiento fueron un 10 % de consistencia, 78 °C y 1 hora de tiempo de tratamiento. Los resultados se muestran en la Tabla 8.

20 Tabla 8

H ₂ O ₂ añadido	H ₂ O ₂ consumido	Fe ⁺²	pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw
% en pasta	% en pasta	ppm en pasta	final	mPa*s		
Control				12,7		1834
0,50	0,50	100	2,1	5,6	7,1	932
1,0	0,37	100	2,6	4,2	8,5	652

Ejemplo 8

25 Una muestra de baja viscosidad de pasta de D1 de la etapa D1 de una secuencia de OD(EO)D(EP)D, con una viscosidad de 0,5 % de CED capilar de 11,5 mPa*s (DPw 1716), se trató con o bien un 0,75 o un 1,0 % de peróxido de hidrógeno y 75 ó 150 ppm de Fe⁺², de una manera similar a la del Ejemplo 7, salvo que el tiempo de tratamiento fue de 80 minutos. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

30 Tabla 9

H ₂ O ₂ añadido	H ₂ O ₂ consumido	Fe ⁺²	pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw
% en pasta	% en pasta	ppm en pasta	final	mPa*s		
Control				11,5		1716
0,75	0,75	75	3,2	3,6	7,9	511
0,75	0,75	150	3,0	3,8	7,7	560
1	1	75	2,6	3,4	8,1	459
1	1	150	2,6	3,4	8,1	459

Ejemplo 9

35 Se recolectó pasta de Pino del Sur de la etapa D1 de una secuencia de OD(EO)D(EP)D. La viscosidad de 0,5 % de CED capilar inicial fue de 11,6 mPa*s (DPw 1726). O bien un 1,0 %, un 1,5 %, o un 2 % de peróxido de hidrógeno se añadió con 75, 150 ó 200 ppm de Fe⁺². Otras condiciones de tratamiento fueron un 10 % de consistencia, 78 °C y 1,5 horas de tiempo de tratamiento. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10

H ₂ O ₂ añadido	H ₂ O ₂ consumido	Fe ⁺²	pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw	Carboxilo	Aldehído	N.º de cobre
% en pasta	% en pasta	ppm en pasta	final	mPa·s			mEq/100 g	mEq/100 g	
Control				11,6		1726	3,67	0,35	0,52
1,0	0,98	75	3,4	3,5	8,1	485	3,73	4,06	3,05
1,5	1,49	150	2,7	3,2	8,4	406	3,78	5,06	2,57
2,0	2,0	200	2,9	3,0	8,6	350	3,67	5,23	2,06

Ejemplo 10

5 Se recolectó pasta de Pino del Sur de la etapa D1 de una secuencia de OD(EO)D(EP)D. La viscosidad de 0,5 % de CED capilar inicial fue de 14,4 mPa·s (DPw 1986). O bien un 1,0 %, un 1,5 %, o un 2 % de peróxido de hidrógeno se añadió con 75, 150 ó 200 ppm de Fe⁺². Otras condiciones de tratamiento fueron un 10 % de consistencia, 78 °C y 1,5 horas de tiempo de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

10 Tabla 11

H ₂ O ₂ añadido	H ₂ O ₂ consumido	Fe ⁺²	pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw	Carboxilo	Aldehído	N.º de cobre
% en pasta	% en pasta	ppm en pasta	final	mPa·s			mEq/100 g	mEq/100 g	
Control				14,4		1986	3,52	0,23	0,67
1,0	0,95	75	3,3	3,8	10,6	560	3,65	3,48	2,47
1,5	1,5	150	2,4	3,7	10,7	535	4,13	4,70	2,32
2,0	2,0	200	2,8	3,2	11,2	406	3,93	5,91	1,88

Ejemplo 11

15 Se recolectó pasta de Pino del Sur de la etapa D1 de una secuencia de OD(EO)D(EP)D. La viscosidad de 0,5 % de CED capilar inicial fue de 15,3 mPa·s (DPw 2061). Se añadió peróxido de hidrógeno al 3 % en pasta con 200 ppm de Fe⁺². Otras condiciones de tratamiento fueron un 10 % de consistencia, 80 °C y 1,5 horas de tiempo de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

20 Tabla 12

H ₂ O ₂ añadido	H ₂ O ₂ consumido	Fe ⁺²	pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw	Carboxilo	Aldehído	N.º de cobre
% en pasta	% en pasta	ppm en pasta	final	mPa·s			mEq/100 g	mEq/100 g	
Control				15,3		2061			
3,0	2,9	200	2,8	2,94	12,4	333	4,66	6,74	5,14

25 Los Ejemplos 2-11 anteriores muestran que se puede conseguir una disminución significativa de la viscosidad de 0,5 % de CED capilar y/o grado de polimerización, con el tratamiento ácido, catalizado y de peróxido de la presente descripción. La viscosidad final o DPw parece depender de la cantidad de peróxido que se consume por la reacción, según muestra la Figura 1, que indica la viscosidad de la pasta de dos molinos diferentes ("Brunswick" y Leaf River ["LR"]) como una función del porcentaje de peróxido consumido. El consumo de peróxido es una función de las cantidades y concentraciones de peróxido y hierro aplicadas, el tiempo de reacción y la temperatura de reacción.

30 Ejemplo 12

35 Se recolectó pasta de Pino del Sur de la etapa D1 de una secuencia de OD(EO)D(EP)D. La viscosidad de 0,5 % de CED capilar inicial fue de 14,8 mPa·s (DPw 2020). Se añadió peróxido de hidrógeno al 1 % en pasta con 100, 150 ó 200 pm de Cu⁺² añadido como CuSO₄ 5H₂O. Otras condiciones de tratamiento fueron un 10 % de consistencia, 80 °C y 3,5 horas de tiempo de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13

H ₂ O ₂ añadido	H ₂ O ₂ consumido	Cu ⁺²	pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw	Carboxilo	Aldehído	N.º de cobre
% en pasta	% en pasta	ppm en pasta	final	mPa*s			mEq/100 g	mEq/100 g	
Control				14,8		2020	3,36	0,37	0,51
1,0	0,82	100	2,4	6,1	8,7	1018			
1,0	0,94	150	2,3	5,9	8,9	984			
1,0	0,94	200	2,4	6,0	8,8	1001	3,37	2,71	1,8

- 5 El uso de cobre en lugar de hierro resultó en una reacción más lenta y una menor reducción en la viscosidad, pero, aún así, un cambio significativo en la viscosidad, contenido de carboxilo y contenido de aldehído sobre la pasta de control no tratada.

Ejemplo 13

- 10 La etapa E2 (EP) de una secuencia de OD(EOP)D(EP)D se alteró para producir la pasta de grado ultra bajo de polimerización. Una solución de FeSO₄ 7H₂O se pulverizó sobre la pasta en la repulpadora de la lavadora de la etapa D1 a una velocidad de aplicación de 150 ppm como Fe⁺². No se agregó cáustica (NaOH) a la etapa E2 y la aplicación de peróxido se aumentó al 0,75 %. El tiempo de retención fue de aproximadamente 1 hora y la temperatura fue de 79 °C. El pH fue de 2,9. La pasta tratada se lavó en una lavadora de tambor de vacío y tratada posteriormente en la etapa final D2 con un 0,7 % de ClO₂ durante aproximadamente 2 horas a 91 °C. La viscosidad de 0,5 % de CED capilar de la pasta blanqueada final fue de 6,5 mPa*s (DPW 1084) y el brillo de ISO fue de 87.

Ejemplo 14

- 20 La pasta producida en el Ejemplo 13 se convirtió en un tablero de pasta en una secadora de pasta de tipo Foudrinier con recipientes secadores estándares. Se recolectaron muestras de una pasta de control y de la pasta de la presente invención (ULDP), y se analizaron para determinar la composición química y propiedades de la fibra. Los resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14

Propiedad		Estándar	ULDP
R10	%	85,2	81,5
S10	%	14,8	18,5
R18	%	86,4	84,4
S18	%	13,6	15,6
ΔR		1,2	2,9
Carboxilo	mEq/100 g	4,06	4,27
Aldehídos	mEq/100 g	0,43	1,34
N.º de cobre		0,32	1,57
Carbonilo calculado	mmol/100 g	0,42	2,50
Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	mPa*s	14,2	7,3
Viscosidad intrínseca	dl/g	6,76	4,37
DP calculado	DP _w	1969	1206
Glucano	%	83,6	83,6
Xilano	%	9,2	9,0
Galactano	%	0,2	0,2
Manano	%	6,3	6,4
Arabinano	%	0,4	0,4
Celulosa calculada	%	81,5	81,5
Hemicelulosa calculada	%	18,2	18,1
Longitud de fibra Lwl	mm	2,51	2,53
Longitud de fibra Lww	mm	3,28	3,26
Grosor	mg/m	0,218	0,213
Tracción de tramo cero en húmedo	km	9,86	6,99

ES 2 752 755 T3

Drenabilidad (CSF)	ml	720	742
Valor de retención de agua	g H ₂ O/g de pasta	0,96	0,84
Extractos de DCM		0,008	0,007
Hierro	ppm	3,5	10,7
Ceniza	%	0,20	0,22
Brillo	% de ISO	90,4	86,5

5 La pasta tratada (ULDP) tenía una mayor solubilidad alcalina en un 10 % y un 18 % de NaOH y un mayor contenido de aldehído y de carbonilo total. La ULDP fue significativamente menor en el DP como se midió mediante una viscosidad de 0,5 % de CED capilar. La disminución de la integridad de fibra también se determinó mediante una reducción en la resistencia a la tracción de tramo cero en húmedo. A pesar de la reducción significativa en el DP_w, la longitud de fibra y la drenabilidad se mantuvieron sin cambios. No hubo efectos perjudiciales en la máquina ni en el drenaje ni en la elaboración de tableros.

Ejemplo 15

10 La etapa E2 (EP) de una secuencia de OD(EO)D(EP)D se alteró para producir la pasta de grado ultra bajo de polimerización, de una manera similar al Ejemplo 13. En este ejemplo, el FeSO₄·7H₂O se añadió a 75 ppm como Fe⁺² y el peróxido de hidrógeno aplicado en la etapa E2 fue de un 0,6 %. El pH de la etapa de tratamiento fue de 3,0, la temperatura fue de 82 °C y el tiempo de retención fue de aproximadamente 80 minutos. La pasta se lavó y a continuación se trata en una etapa D2 con un 0,2 % de ClO₂ a 92 °C durante aproximadamente 150 minutos. La viscosidad de 0,5 % de CED capilar de la pasta totalmente blanqueada fue de 5,5 mPa·s (DP_w 914) y el brillo de ISO fue de 88,2.

Ejemplo 16

20 La pasta producida en el Ejemplo 15 se convirtió en un tablero de pasta en una secadora de pasta de tipo Fourdrinier con una sección de secador aérea Flakt™. Se recolectaron muestras de una pasta estándar y de la pasta de la presente invención (ULDP), y se analizaron para determinar la composición química y propiedades de la fibra. Los resultados se muestran en la Tabla 15.

25 Tabla 15

Propiedad		Estándar	ULDP
R10	%	86,8	82,4
S10	%	13,2	17,6
R18	%	87,0	85,4
S18	%	13,0	14,6
ΔR		0,2	3,0
Carboxilo	mEq/100 g	3,13	3,70
Aldehídos	mEq/100 g	0,97	2,15
N.º de cobre		0,51	1,3
Carbonilo calculado	mmol/100 g	0,73	2,05
Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	mPa·s	15,0	6,5
Viscosidad intrínseca	dl/g	7,14	4,33
DP calculado	DP _w	2036	1084
Glucano	%	83,0	84,6
Xilano	%	9,0	9,4
Galactano	%	0,2	0,2
Manano	%	5,9	5,3
Arabinano	%	0,4	0,3
Celulosa calculada	%	81,0	82,8
Hemicelulosa calculada	%	17,5	17,0
Longitud de fibra L _{wl}	mm	2,55	2,53
Longitud de fibra L _{ww}	mm	3,29	3,34
Grosor	mg/m	0,218	0,234
Tracción de tramo cero en húmedo	km	9,38	6,83
Drenabilidad (CSF)	ml	738	737
Hierro	ppm	1,6	4,4
Brillo	% de ISO	89,6	88,2

La pasta tratada (ULDP) tenía una mayor solubilidad alcalina en un 10 % y un 18 % de NaOH y un mayor contenido de aldehído y de carbonilo total. La ULDP fue significativamente menor en DP medida mediante una viscosidad de 0,5 % de CED capilar y una menor longitud de rotura de tramo cero en húmedo. El brillo aún era de un valor aceptable de 88,2. El tratamiento conservó la longitud de la fibra y la drenabilidad, y no hubo problemas operativos al formar y secar el tablero.

Ejemplo 17

La etapa E2 (EP) de una secuencia OD(EO)D(EP)D se alteró para producir una pasta de grado de polimerización de una manera similar al Ejemplo 13. En este caso el FeSO₄ 7H₂O se añadió a 25 ppm como Fe⁺² y el peróxido de hidrógeno aplicado en la etapa E2 fue de un 0,2 %. El pH de la fase de tratamiento fue de 3,0, la temperatura fue de 82 °C y el tiempo de retención fue de aproximadamente 80 minutos. La pasta se lavó y a continuación se trató en una etapa D2 con un 0,2 % de ClO₂ a 92 °C durante aproximadamente 150 minutos. La viscosidad de 0,5 % de CED viscosidad de la pasta totalmente blanqueada fue de 8,9 mPa•s (DPw 1423) y el brillo de ISO fue de 89.

Ejemplo 18

La pasta producida en el Ejemplo 15 se convirtió en un tablero de pasta en una secadora de pasta de tipo Fourdrinier con una sección de secador aérea Flakt™. Se recolectaron muestras de una pasta estándar y de la pasta de grado bajo de polimerización de la presente invención (LDP), y se analizaron para determinar la composición química y propiedades de la fibra. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

Tabla 16

Propiedad		Estándar	LDP
R10	%	86,8	85,2
S10	%	13,2	14,8
R18	%	87,0	87,2
S18	%	13,0	12,8
ΔR		0,2	2,0
Carboxilo	mEq/100 g	3,13	3,53
Aldehídos	mEq/100 g	0,97	1,24
N.º de cobre		0,51	1,2
Carbonilo calculado	mmol/100 g	0,73	1,88
Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	mPa•s	15,0	8,9
Viscosidad intrínseca	dl/g	7,14	5,44
DP calculado	DP _w	2036	1423
Glucano	%	83,0	85,9
Xilano	%	9,0	8,8
Galactano	%	0,2	0,2
Manano	%	5,9	5,4
Arabinano	%	0,4	0,3
Celulosa calculada	%	81,0	84,1
Hemicelulosa calculada	%	17,5	16,5
Longitud de fibra Lwl	mm	2,55	2,57
Longitud de fibra Lww	mm	3,29	3,34
Grosor	mg/m	0,218	0,222
Hierro	ppm	1,6	5,5
Brillo	% de ISO	89,6	89,0

La pasta tratada (LDP) tuvo una mayor solubilidad en álcali en un 10 % y un 18 % de NaOH y un mayor contenido de aldehído y carbonilo total. El LDP fue menor en el DP como se midió mediante una viscosidad de 0,5 % de CED capilar. Hubo una pérdida mínima de brillo. El tratamiento conservó la longitud de la fibra, y no hubo problemas operativos al formar y secar el tablero.

Ejemplo 19

Los tableros de pasta que se describen en el Ejemplo 14 se fibraron y conformaron por aire en almohadillas de 10,16 cm x 17,78 cm (4" x 7") utilizando un molino triturador Kamas Laboratory Hammermill (Kamas Industries, Suecia). Las almohadillas conformadas por aire a continuación se comprimieron a diferentes presiones de calibre, utilizando una prensa de laboratorio. Tras el prensado, se midió el calibre de la almohadilla utilizando un medidor de

ES 2 752 755 T3

calibre Emveco microgage, modelo 200-A con una presión de pié de 0,089 psi (613 Pa). La densidad de la almohadilla se calculó a partir del peso y calibre de la almohadilla. Los resultados se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17

5

Presión manométrica	5 psi (34,5 kPa)			10 psi (79 kPa)			20 psi (158 kPa)		
	Calibre	Peso de la almohadilla	Densidad	Calibre	Peso de la almohadilla	Densidad	Calibre	Peso de la almohadilla	Densidad
	mm	g	g/cm ³	mm	g	g/cm ³	mm	g	g/cm ³
Fibra de Pino del Sur kraft estándar	2,62	5,14	0,108	2,29	5,27	0,127	1,49	5,29	0,196
	2,81	5,14	0,101	2,26	5,19	0,127	1,42	5,23	0,203
Fibra de Pino del Sur kraft modificada	2,51	5,16	0,114	2,13	5,33	0,138	1,23	5,39	0,242
	2,56	5,26	0,114	1,93	5,37	0,154	1,32	5,26	0,220
Porcentaje de aumento de densidad	8,43			14,94			15,67		

Los datos de la Tabla 17 muestran que las fibras modificadas producidas dentro del alcance de esta descripción fueron más compresibles, dando como resultado estructuras más delgadas y de mayor densidad, más adecuadas para diseños actuales de productos absorbentes desechables.

10

Sin estar limitados por la teoría, se cree que la oxidación de la celulosa altera la estructura cristalina del polímero, lo que hace que sea menos rígida y más cómoda. Las fibras compuestas por la estructura de celulosa modificada se vuelven entonces más compresibles, lo que permite la producción de estructuras absorbentes de mayor densidad.

15 Ejemplo 20

Se recolectó pasta de Pino del Sur de la etapa D1 de una secuencia de OD(EO)D(EP)D. La viscosidad de 0,5 % de CED capilar inicial fue de 14,9 mPa·s (DPw 2028). O bien un 1,0 % o un 2 % de peróxido de hidrógeno se añadió con 100 ó 200 ppm de Fe⁺², respectivamente. Otras condiciones de tratamiento fueron un 10 % de consistencia, 80 °C y 1 hora de tiempo de retención. Estas pulpas de pelusa se hicieron a continuación pasta con agua desionizada, tendidas en húmedo sobre un tamiz para formar una placa de fibra, se deshidrataron mediante una prensa de rodillo, y se secaron a 250 °F (121 °C). Las láminas secas se desfibraron y se conformaron en aire en almohadillas *airlaid* de 4" de x 7" (10,2 x 17,8 cm) que pesan 8,5 gramos (secadas al aire), utilizando un molino triturador Kamas Laboratory Hammermill (Kamas Industries, Suecia). Se aplicó a una cara de cada almohadilla una única lámina de cobertura completa de cubierta de tela no tejida, y las muestras se densificaron utilizando una prensa de placa hidráulica Carver aplicando una carga de 145 psig (1 MPa).

Estas almohadillas se colocaron en recipientes de plástico herméticos individuales de 1,6 L, con una tapa extraíble equipada con una válvula de retención y un puerto de muestreo de tubos ID Tygon® de ¼" (6,25 mm). Antes de fijar la tapa del recipiente, se vertió una descarga de 60 gramos de agua desionizada y 0,12 gramos de NH₄OH al 50 % a temperatura ambiente por un tubo ID vertical centrado de 1" (25,4 mm) sobre un dispositivo de suministro capaz de aplicar una carga de psi de 0,1 (3,45 kPa) en la totalidad de la muestra. Tras la completa absorción de la descarga, el dispositivo de suministro se retiró de la muestra, la tapa, con el puerto de muestreo sellado, se fijó al recipiente, y se inició un temporizador de cuenta atrás. A la conclusión de los 45 minutos, se tomó una muestra de espacio superior desde el puerto de muestreo con un tubo de detección de gas de corto plazo amoniaco-selectivo y con una bomba de fuelle ACCURO®, ambos disponibles de Draeger Safety Inc., Pittsburgh, PA. Los datos de la Tabla 18 muestran que las fibras modificadas producidas dentro del alcance de esta descripción fueron capaces de reducir la cantidad de gas de amoniaco en el espacio superior, dando como resultado una estructura que proporciona una supresión de un compuesto maloliente volátil, a menudo referido como desagradable, en productos para la incontinencia mojados.

40 Tabla 18

Descarga- 60 d de H ₂ O / 0,12 g de 50 % de NH ₄ OH	Viscosidad de 0,5 % de CED (MPa·s)	Contenido de aldehído mEq/100 g	Peso de la almohadilla Air-Laid (g)	Amoniaco (ppm) a 45 minutos
Fibra de Pino del Sur kraft estándar	14,9	0,23	9,16	210
Fibra de Pino del Sur kraft modificada-1,0 % de H ₂ O ₂ /100 ppm de Fe	4,7	3,26	9,11	133
Fibra de Pino del Sur kraft modificada-2,0 % de	3,8	4,32	9,23	107

H ₂ O ₂ /200 ppm de Fe				
--	--	--	--	--

Ejemplo 21

La etapa E2 de una secuencia OD(EO)D(EP)D de una instalación de fabricación de pasta comercial kraft se modificó para producir la pasta de grado bajo de polimerización de una manera similar al Ejemplo 14. En este ejemplo, se añadió el FeSO₄·7H₂O a 100 ppm como Fe⁺² y el peróxido de hidrógeno aplicado en la etapa E2 fue de un 1,4 %. Las propiedades de la pasta se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19

Propiedad		ULDP
R10	%	72,5
S10	%	27,5
R18	%	78,7
S18	%	21,3
ΔR		6,2
Carboxilo	mEq/100 g	3,94
Aldehídos	mEq/100 g	4,21
N.º de cobre		4,25
Carbonilo calculado	mmol/100 g	6,97
Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	mPa·s	3,50
Viscosidad intrínseca	dl/g	2,49
DP calculado	DP _w	485
Longitud de fibra L _{wl}	mm	2,31
Grosor	mg/m	0,19
Brillo	% de ISO	88,5

La celulosa química modificada producida se convirtió en una tablero de pasta en una secadora de pasta de tipo Fourdrinier con una sección de secador aérea Flakt™. Las muestras de este producto y de la pasta kraft de control se desfibraron utilizando el molino triturador Kamas Laboratory Hammermill. Se realizaron unos análisis ópticos de las propiedades de la fibra sobre las muestras, tanto de antes como tras la molienda de Kamas, mediante un analizador de calidad de fibra HiRes, comercializado por Optest Equipment, Inc., Hawkesbury, ON, Canadá, según los protocolos del fabricante. Los resultados se representan en la siguiente tabla.

Tabla 20

Propiedad	Control	ULDP	Control tras molino triturador	ULDP tras molino triturador
Índice de retorcimiento	1,79	2,29	1,51	2,32
Ángulo de retorcimiento	59,15	79,56	48,52	80,26
Retorcimientos por mm	0,81	1,07	0,68	1,06
Índice de rizado (ponderado por la longitud)	0,171	0,211	0,149	0,225

Como puede observarse en la Tabla 20, las fibras de ULDP preparadas, según la descripción, tienen un mayor retorcimiento y rizado que las fibras de control no tratadas con hierro y peróxido.

Las fibras desfibradas anteriormente se conformaron en aire en almohadillas de 4" x 7" (10,2 cm x 17,8 cm) con un peso de 4,25 gramos (secadas con aire). Se aplicaron uniformemente gránulos superabsorbentes (SAP) de poliácido de sodio, procedentes de BASF, entre dos almohadillas de 4,25 gramos. Se aplicó una cobertura completa de cubierta de tela no tejida a la cara superior de la fibra/matriz de SAP, y la almohadilla se densificó mediante una carga de 145 psig (1 MPa) aplicada mediante una prensa de placa hidráulica Carver.

Se preparó orina sintética mediante una disolución de 2 % de urea, 0,9 % de cloruro sódico, y 0,24 % de caldo nutritivo (marca Criterion™, disponible a través de Hardy Diagnostics, Santa María, CA) en agua desionizada, y añadiendo una alícuota de *Proteus Vulgaris* resultando en una concentración bacteriana inicial de 1,4 x 10⁷ UFC/ml (CFU/ml, por sus siglas en inglés). A continuación, la almohadilla descrita anteriormente se colocó en una cámara de espacio superior, como se describe en el Ejemplo 20, y se le descargaron 80 ml de la solución de orina sintética. Inmediatamente tras la descarga, la cámara se selló y se colocó en un ambiente con una

temperatura de 30 °C. Se realizó un muestreo *Drager* en serie a intervalos de tiempo de cuatro horas y de siete horas. El experimento se repitió tres veces, y los resultados promedio se indican en la Tabla 21.

Tabla 21

5

	% de adición de SAP	Amoniaco (ppm) a 4 horas	% reducción sobre control	Amoniaco (ppm) a 7 horas	% reducción sobre control
Fibra de Pino del Sur kraft modificada	23	2,5		29	
Fibra de Pino del Sur kraft de control	23	21,5	88	175	83
Fibra de Pino del Sur kraft modificada	16,5	6,5		123	
Fibra de Pino del Sur kraft de control	16,5	36,5	82	550	78
Fibra de Pino del Sur kraft modificada	0	70		317	
Fibra de Pino del Sur kraft de control	0	197,5	65	575	45

10

Como puede observarse a partir de los datos, el amoniaco atmosférico que resulta de la hidrólisis bacteriana de la urea es menor en estructuras compuestas (similar en construcción a productos al por menor para la incontinencia urinaria) que incorporen fibras de celulosa modificada producidas dentro del alcance de esta descripción, en comparación con las estructuras compuestas producidas con fibras de Pino del Sur kraft estándares. Por lo tanto, las estructuras que comprenden fibras de celulosa modificada, según la descripción, tuvieron mejores propiedades de control del olor que las fibras de Pino del Sur kraft estándar.

15

Ejemplo 22 - Comparación de la etapa 4ª con un tratamiento posterior al blanqueo

20

Se recolectó pasta de Pino del Sur de la etapa D1 de una secuencia de OD(EO)D 1 (EP)D2. La viscosidad de 0,5 % de CED capilar inicial fue de 14,1 mPa*s. El peróxido de hidrógeno se añadió como un 1,5 % con respecto al peso seco de la pasta con 150 ppm de Fe⁺². Como se utiliza en la presente memoria, "P*" se utiliza para indicar una etapa de tratamiento con hierro y peróxido de hidrógeno. El tratamiento se llevó a cabo con una consistencia de un 10 %, a una temperatura de 78 °C durante 1 hora, en la cuarta etapa de la secuencia. Esta pasta tratada se lavó y blanqueó a continuación en la etapa D2 etapa con 0,25 % de ClO₂ durante 2 horas a 78 °C. Los resultados se muestran en la Tabla 22.

Tabla 22

25

Etapas	Químico añadido		pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw	Brillo	Longitud de fibra ponderada en longitud
	% en pasta		final	mPa*s			% de ISO	mm
D1				14,1		1960	83,5	
P*	1,5 % de H ₂ O ₂	150 ppm de Fe ⁺²	3,1				82,0	
D2	0,25 % de ClO ₂		2,7	3,7	10,4	540	89,5	2,20

30

La muestra D2 anterior se probó, además, para la reversión de brillo, colocándola en un horno a 105 °C durante 1 hora. El brillo, así como los valores L* (blancura), a* (rojo a verde) y b* (azul a amarillo) se midieron mediante un escáner Hunterlab MiniScan, según los protocolos del fabricante, antes y tras el tratamiento de reversión. Los resultados se muestran en la Tabla 23 posterior. Los valores b más positivos indican un color más amarillo. Por lo tanto, los valores b más altos son indeseables en la mayoría de las aplicaciones de papel y de pasta. El número posterior de color, indicado a continuación, representa la diferencia en la relación k/s antes y posterior al envejecimiento, donde k = coeficiente de absorción, y s = coeficiente de dispersión. es decir, n.º de color posterior = 100 {(k/s) posterior al envejecimiento - (k/s) anterior al envejecimiento}. Véase, p. ej., H.W. Giertz, *Svensk Papperstid.*, 48 (13), 317 (1945).

35

Tabla 23 Reversión de brillo

Etapas	L*	a*	b*	Brillo	ΔBrillo	N.º de color posterior
D1	96,89	-0,28	5,13	85,8		
DP*D inicial	97,89	-0,47	2,96	90,8		
DP*D revertido	96,08	-0,55	8,01	80,4	10,4	1,92

40

Se recolectó una pasta de Pino del Sur de la etapa D2 de la misma planta de blanqueo anterior con la misma viscosidad de CED capilar inicial, y se trató con peróxido de hidrógeno y Fe⁺², como se describió anteriormente. El peróxido de hidrógeno se añadió como un 1,5 % con respecto al peso seco de la pasta con 150 ppm de Fe⁺². Las propiedades de esta pasta tratada se representan en la tabla 24.

Tabla 24

Etapa	Químico añadido		pH	Viscosidad de 0,5 % de CED capilar	ΔViscosidad	DPw	Brillo	Longitud de fibra ponderada en longitud
	% en pasta		final	mPa·s			% de ISO	mm
D ₂				14,1		1960	90,2	
P*	1,5 % de H ₂ O ₂	150 ppm de Fe ⁺²	2,8	3,5	10,6	485	86,8	2,17

- 5 La pasta P* se probó para la reversión de brillo, como se ha descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 25 siguiente.

Tabla 25 Reversión de brillo

Etapa	L*	a*	b*	Brillo	ΔBrillo	N.º de color posterior
D2 inicial	98,34	-0,61	2,54	92,54		
D2 revertido	97,87	-0,57	3,67	89,92	2,62	0,26
D(EP)DP* inicial	97,39	-0,47	4,49	87,68		
D(EP)DP* revertido	95,25	-0,34	9,78	76,45	11,2	2,76

- 10 Como puede observarse a partir de los datos anteriores, el tratamiento ácido de peróxido catalizado en la cuarta etapa de una planta de blanqueo de cinco etapas, en comparación con el tratamiento tras la etapa final de una planta de blanqueo de cinco etapas, da como resultado propiedades de brillo beneficiosas. En el tratamiento de la cuarta etapa, cualquier pérdida de brillo de la etapa de tratamiento puede compensarse con la etapa final de blanqueo D2, de manera que aún se obtenga una pasta de alto brillo. En el caso del tratamiento posterior al blanqueo, existe una pérdida significativa de brillo de 3,4 puntos que no puede compensarse. Después de un tratamiento de reversión de brillo acelerado, el último caso todavía tiene un brillo significativamente menor.

20 Ejemplo 23 datos de resistencia

La resistencia de la pulpa de pelusa producida a partir de celulosa modificada con una viscosidad de 5,1 mPa·s, según la descripción, se comparó con la pulpa de pelusa convencional que tiene una viscosidad de 15,4 mPa·s. Los resultados se muestran en la Tabla 26 siguiente.

25 Tabla 26

	Control de pelusa	Celulosa modificada
Gramaje, g/m ² AD	65,12	68,15
Gramaje, g/m ² OD	60,56	63,38
Drenabilidad de CSF, ml	732	717
Calibre, pulgadas/1000	4,88	5,09
Volumen, cm ³ /g	1,90	1,90
Densidad aparente, g/cm ³	0,53	0,53
Porosidad, s/100 ml de aire	0,59	0,67
Factor de ruptura, (g/cm ²)/(g/m ²)	16,6	14,0
Factor de desgarró, gf·m ² /g	242	198
Longitud de rotura, km	2,52	2,49
Estiramiento, %	2,76	2,48
Opacidad, %	72,1	73,5
Suciedad y agramizas, mm ² /m ²	0,3	1,5
Viscosidad, cP	15,4	5,1
Brillo de ISO	88,9	88,9
Porosidad Frazier, cfm	45,4	55,1
Longitud de fibra, mm	2,636	2,661
Factor de forma, %	85,8	85,8

Ejemplo 24 Derivatización de celulosa modificada

5 Una muestra de un ULDP del Ejemplo 21 se hidrolizó por ácido con 0,05 de M HCl al 5 % de consistencia durante 3 horas a 122 °C. La pasta inicial de la etapa D1, el ULDP y el ULDP hidrolizado con ácido se probaron para determinar el peso molecular promedio o el grado de polimerización mediante el siguiente método.

10 Se trituraron tres muestras de pasta para atravesar un tamiz de malla 20. Las muestras de celulosa (15 mg) se colocaron en tubos de ensayo separados, equipados con microbarras de agitación y se secaron durante la noche al vacío a 40 °C. Los tubos de ensayo se taparon a continuación con septa de caucho. Se añadió secuencialmente piridina anhidra (4,00 ml) e isocianato de fenilo (0,50 ml) mediante una jeringa. Los tubos de ensayo se colocaron en un baño de aceite a 70 °C y se dejaron agitando durante 48 horas. Se añadió metanol (1,00 ml) para enfriar cualquier isocianato de fenilo restante. Después, el contenido de cada tubo de prueba se añadió gota a gota a una mezcla metanol/agua de 7:3 (100 ml) para promover la precipitación de la celulosa derivada. Los sólidos se recogieron por filtración y a continuación se lavaron con metanol/agua (1 x 50 ml) seguido de agua (2 x 50 ml). Después, la celulosa derivada se secó durante la noche al vacío a 40 °C. Antes del análisis GPC, la celulosa derivada se disolvió en THF (1 mg/ml), se filtró a través de un filtro de 0,45 µm y se colocó en un vial automuestreador de 2 ml. Los DPw y DPn resultantes (grado promedio en número de polimerización) se indican en la Tabla 27 siguiente.

20 Tabla 27 Resultados de las pruebas DPn y DPw

Muestra	Mn (g/moles)	Mw (g/moles)	DPn	DPw
D1	1,4601e5	2,2702e6	281	4374
ULDP	4,0775e4	7,4566e5	78	1436
ULDP hidrolizado por ácido	2,52,5e4	1,8966e5	48	365

25 Como puede observarse en la tabla anterior, la celulosa tras la hidrólisis ácida, según la descripción, puede tener un DPn de 48.

Ejemplo 25

30 Las fibras de ULDP Leaf River y las fibras de madera blanda estándares se convirtieron en hojas de prueba mediante suspensión de la fibra, ajustando el pH a aproximadamente 5,5, y después añadiendo, como agente de resistencia temporal en húmedo, una poli(acrilamida glicoxilada de Kemira Chemicals. Las fibras se formaron después, se prensaron en láminas y se secaron. Se midieron las características de las láminas mediante métodos conocidos. Los resultados se muestran en la Tabla 28 siguiente.

35 Tabla 28 Propiedades de las hojas de prueba

TWS	#T	LR SW (Control)				ULDP			
		0	10	20	40	0	10	20	40
Carga valorable	ml/10 ml 10-3 N	-0,166	+0,204	+0,389	+2,899	-0,143	-0,134	+0,474	+1,919
Gramaje	#/R	15,11	16,19	15,59	14,64	15,75	14,83	13,08	15,3
	g/m2	24,59	26,35	25,37	23,83	25,63	24,14	21,29	24,9
Volumen	Calibre de 1 lámina, mils	3,68	3,78	3,80	4,04	3,80	3,72	4,12	4,08
	Volumen, cm3/g	3,80	3,64	3,80	4,31	3,77	3,91	4,92	4,16
Tracción en seco	Tracción, g/1"	747	1335	1187	1118	716	825	866	864
	Longitud de rotura, km	1,196	1,995	1,842	1,847	1,100	1,346	1,602	1,366
	Estiramiento, %	2,6	3,2	2,9	3,0	2,2	2,7	3,3	2,9
	T.E.A., mm g/mm²	0,10	0,28	0,21	0,21	0,06	0,11	0,17	0,12
Tracción en húmedo	Tracción, g/1"	4	209	218	256	23	148	200	168
	Longitud de rotura, km	0,0064	0,3123	0,3383	0,423	0,0353	0,2414	0,3699	0,2656
SAT	Capacidad, g/m²	205,9	194,7	187,0	190,9	185,0	173,0	182,0	202,0
	Velocidad, g/s^{0,5}	0,06	0,08	0,07	0,05	0,08	0,07	0,07	0,10
	Tiempo, s	89,6	59,1	59,2	83,8	55,5	50,0	57,7	49,9
Relación en húmedo/seco		1 %	16 %	18 %	23 %	3 %	18 %	23 %	19 %

5 Como puede verse en la Tabla 28 anterior, un ULDP, según la descripción, se puede usar en la producción de papel prensado en húmedo. Como se muestra en la Figura 2, la relación en húmedo/seco de las hojas de prueba formadas a partir de un ULDP es mayor que la relación en húmedo/seco de hojas comparativas hechas sólo de madera de pino del sur de Estados Unidos estándar.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:
 5 blanquear una pasta kraft utilizando un proceso de blanqueo de cinco etapas; y
 oxidar la pasta kraft durante la 4ª etapa del proceso de blanqueo de cinco etapas con peróxido de hidrógeno y un catalizador seleccionado de al menos uno de cobre y hierro, bajo condiciones ácidas, en donde el proceso de blanqueo de cinco etapas comprende una etapa de blanqueo no alcalina tras dicha etapa de oxidación, para producir una fibra kraft que tiene un grado de polimerización reducido.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en donde el blanqueo se lleva a cabo en una secuencia de D₀E₁D₁E₂D₂, y en donde la oxidación se produce en la etapa E₂.
3. El método de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el catalizador es hierro.
- 15 4. El método de la reivindicación 3, en donde el catalizador de hierro comprende sulfato ferroso, cloruro ferroso, sulfato ferroso amónico, cloruro férrico, sulfato férrico amónico o citrato férrico amónico.
5. El método de las reivindicaciones 3 ó 4, en donde el catalizador de hierro se añade en una cantidad que varía de 25 a 200 ppm de hierro con respecto al peso seco de la pasta kraft.
- 20 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el peróxido se añade en una cantidad de un 0,1 % a un 4 %, o de un 1 % a un 3 %, o de un 1 % a un 2 %, o de un 2 % a un 3 %, con respecto al peso seco de la pasta.
- 25 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el pH de la etapa de oxidación varía de 2 a 6, de 2 a 5, ó de 2 a 4.
8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende, además, añadir vapor antes o después de añadir peróxido de hidrógeno.
- 30 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de oxidación comprende, simultáneamente, aumentar el contenido de ácido carboxílico y de aldehído de la fibra.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende reducir el índice de cristalinidad de la fibra hasta un 20 % con respecto al índice de cristalinidad inicial medido antes de la etapa de oxidación.
- 35 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el grado de polimerización se reduce mediante la adición de peróxido de hidrógeno y cobre o hierro, el grado de polimerización calculado a partir de la viscosidad de 0,5 % de CED capilar medido según TAPPI T230-om99, según la fórmula $598,4 * \ln(0,5 \% \text{ de CED capilar}) + 118,02 * \ln^2(0,5 \% \text{ de CED capilar}) - 449,6$.
- 40 12. El método de la reivindicación 11, en donde el grado de polimerización se reduce a un intervalo desde 350 hasta 1160, o de 1160 hasta 1860.
- 45 13. El método de la reivindicación 3, en donde:
 el pH de la etapa de oxidación varía de 2 a 5,
 el catalizador de hierro se añade en una cantidad de 25 a 250 ppm con respecto al peso seco de la pasta kraft con una consistencia que varía de un 1 % a un 15 %, y
 50 el peróxido de hidrógeno se agrega como una solución con una concentración desde 1 % hasta 50 % y en una cantidad de 0,1 % hasta 1,5 % con respecto al peso seco de la pasta kraft.
- 55 14. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la oxidación se realiza a una temperatura que varía de 60 a 80 grados Celsius, y durante un tiempo que varía de 40 a 80 minutos.
15. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el proceso de blanqueo de múltiples etapas comprende tres etapas ácidas en secuencia.
- 60 16. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende la oxidación de la pasta kraft durante dos etapas del proceso de blanqueo de múltiples etapas.
17. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la pasta kraft se somete a digestión y deslignificación con oxígeno antes del blanqueo.
- 65

18. El método de la reivindicación 17, en donde la pasta se somete a deslignificación con un número kappa de aproximadamente 12 a aproximadamente 14 antes del blanqueo.
- 5 19. El método de la reivindicación 17, en donde la pasta se somete a deslignificación con un número kappa de aproximadamente 6 a aproximadamente 8 antes del blanqueo.

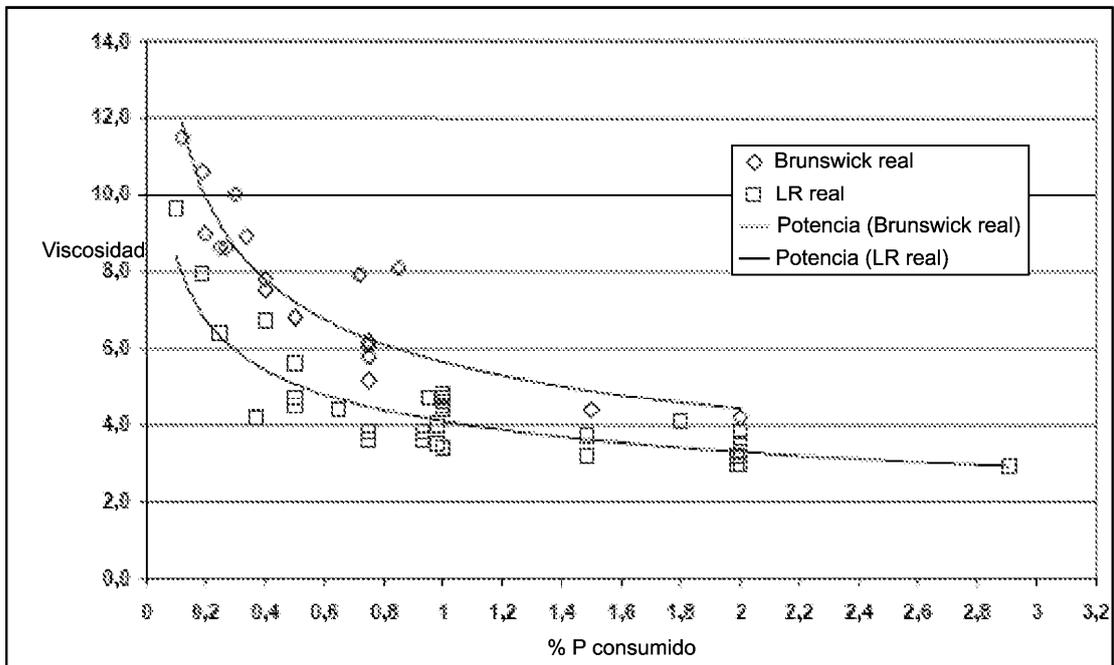


Figura 1. Viscosidad de 0,5 % de CED capilar final como una función del % de peróxido (basado en pasta) consumido.

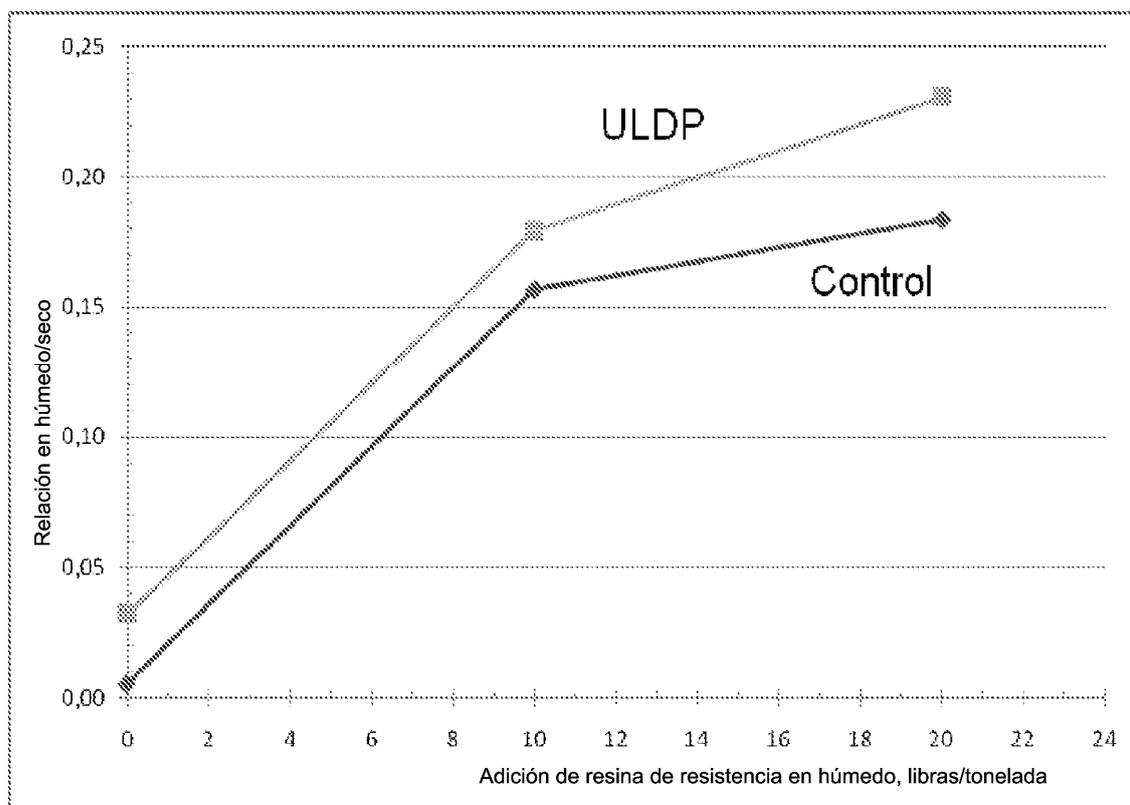


Figura 2. Relación de resistencia en húmedo/seco dada como una función del nivel de resina de resistencia en húmedo.