



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 775 548

(51) Int. Cl.:

A61F 13/15 (2006.01) A61L 15/22 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01) A61L 15/60 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01) A61L 15/00 B01J 20/32 D21H 17/55 (2006.01) D21H 19/12 (2006.01) D21H 21/22 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

20.01.2016 PCT/EP2016/051089 (86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional:

(87) Fecha y número de publicación internacional: 04.08.2016 WO16120130

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 20.01.2016 E 16703270 (5)

04.12.2019 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: EP 3405153

(54) Título: Material superabsorbente sat (tejido superabsorbente)

⁽⁴⁵⁾ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 27.07.2020

(73) Titular/es:

PLUS RESEARCH S.R.L. (100.0%) Via di Sotto n. 22 65125 Pescara, IT

(72) Inventor/es:

PALUMBO, GIANFRANCO

(74) Agente/Representante:

MARTÍN SANTOS, Victoria Sofia

DESCRIPCIÓN

Material superabsorbente sat (tejido superabsorbente)

5

15

25

45

50

55

60

CAMPO DE LA INVENCIÓN

10 La presente invención consiste en un procedimiento para la producción húmeda de un material superabsorbente.

Específicamente, el procedimiento está orientado a la producción de una red o una red múltiple que contiene un polímero superabsorbente de agua (SAP por sus siglas en inglés de "super absorbent polymer"), seleccionado entre los polímeros que comprenden al menos una resina acida no completamente neutralizada o que comprende al menos una resina básica no completamente neutralizada, o una red múltiple de SAP con resina acida alternativa de SAP con resina básica no completamente neutralizada.

20 ANTECEDENTES

El "papel tisú" [pañuelo de papel o papel absorvente] se utiliza generalmente para absorber líquidos, en forma de productos como rollos de toallas de cocina absorbentes, pañuelos faciales desechables, alfombrillas absorbentes para embalajes, papel higiénico, servilletas, toallas sanitarias femeninas, panales para bebés o pañales para adultos incontinentes, etc. Las propiedades básicas de estos materiales son la absorción, el peso específico, el espesor, el volumen específico, el brillo, la resistencia a la tracción, la apariencia y la comodidad, como la rugosidad y/o suavidad.

- Los papeles tisú se producen principalmente mediante un procedimiento de colocación húmeda en plantas de fabricación de papel, así como algunos tipos de tejidos sin hilar en húmedo o NW [del inglés "Non-Wovens"] o tejido sin hilar) obtenidos en plantas similares, pero también utilizando otras fibras, además de las de celulosa, con o sin aglutinantes químicos.
- A través de mecánicos se obtienen algunas mejoras cualitativas en los papeles tisú así como del NW depositado en húmedo, entre los que se mencionan el trepanado y el gofrado, y los tratamientos térmicos, principalmente para el tratamiento de secado a través de un secado al aire (TAD por sus siglas en inglés de "Through a Air Dried"), que mejoran las propiedades de suavidad, volumen y capacidad de absorción de los mismos. La última característica es crucial para el uso de dichos materiales. El límite de absorción del papel tisú es de aproximadamente 10 a 16 granos de agua por gramo de material, como absorción libre, es decir, por inmersión y goteo y sin impartir presión.

Por lo tanto, con el fin de mejorar la capacidad de absorción de líquidos, así como optimizar los consumos y los costos de energía, dado que la producción de papeles tisú y NW en húmedo utiliza altas cantidades de energía, se requieren innovaciones relacionadas tanto con los materiales así como a las tecnologías de producción.

Además, dado que los productos en los que se utilizan dichos materiales son de tipo de un solo uso o suso limitado, un aspecto adicional a considerar es la fabricación de productos con formas novedosas para su desecho ecosostenible.

Por lo tanto, es muy interesante para estos materiales la posibilidad de combinar otros materiales con capacidad de absorción de uno o dos órdenes de magnitud mayor que la de las fibras de celulosa, como los polímeros superabsorbentes (SAP), iguales o similares a los utilizados, para ejemplo en los pañales para bebes o para adultos incontinentes, que pueden exhibir absorciones libres de 140-150 g/g o más.

Uno de los principales problemas que ocurren al combinar el SAP en la mezcla de la planta de fabricación de papel, así como de la planta para tejidos sin hilar en húmedo, es que el SAP, al absorber y gelatinizar grandes cantidades de agua, incluso a concentraciones muy bajas, causa una incapacidad práctica de la planta para funcionar debido a la formación intrínseca de grumos gelatinosos voluminosos. En consecuencia, la gran masa de agua absorbida en la parte gelatinizada del SAP generaría enormes problemas, tanto técnicos, en términos de tiempos de operación y de maquinaria, como económicos, principalmente como costos de secado, lo que impide su uso en el estado de la técnica.

65 En bsuca de este propósito, se hicieron varios intentos, pero los resultados prácticos fueron deficientes. Uno de los pocos intentos con resultados notables, incluso si se produce fuera de linea, se describe en la patente W02005098134 Al en la que las partículas de SAP, en forma de polvo con granulometría variable,

se colocan entre dos capas de papel de seda, en forma de laminado y, por tanto, no atrapado entre las fibras de celulosa. Por lo tanto, resulta que el material es propenso a la delaminación, en particular después de la imbibición con agua, lo que permite combinar cantidades limitadas de SAP y, no menos importante, con problemas de seguridad del entono de trabajo debido al uso de polvos moderadamente finos que se extienden en el entono.

El documento de patente EP 0359615 A1 describe un procedimiento para aplicar partículas secas sólidas de SAP sobre la banda de papel tisú húmedo, antes de la etapa de secado, y luego se recubre con una banda seca (como papel tisú o no tejido, etc.) y posteriormente se prensa y se secada.

10

5

El documento de patente EP 0437816 A1 describe un proceso para la producción de un material sin hilar húmedo añadiendo partículas de SAP a una dispersión de fibra en agua o en una solución acuosa con bajo contenido de alcohol (como metanol o etanol) para reducir la capacidad de absorción de SAP. Al secarse, el agua y/o el alcohol se evaporan y el SAP recupera su capacidad de absorción.

15

El documento de patente US 5516585 describe una banda de celulosa en la que las fibras de celulosa se recubrieron al menos parcialmente con un aglutinante de fusión en caliente sobre el que, antes de la formación de la banda y la compresión, se adhirieron partículas sólidas de SAP.

20 El documento de patente US 5607 550 describe un material sin hilar húmedo que consiste en una mezcla de fibras SAP y fibras menos absorbentes, producida por un procedimiento que implica la adición de fibras SAP secas a una dispersión acuosa de otras fibras menos absorbentes antes de formar la banda. Una variante incluye la preparación de una dispersión de fibras SAP secas en un líquido orgánico, miscible con agua, en donde no se hinchan y luego se mezclan, nuevamente justo antes de la formación de la banda, con la dispersión acuosa de las otras fibras menos absorbentes.

25

El documento de patente US 5795439 describe un procedimiento para la producción de un material sin hilar húmedo mezclando fibras y SAP en un medio acuoso en condiciones adecuadas de baja temperatura, dentro del intervalo de 0 °C a 25 °C, que inhibe la capacidad de hinchamiento del SAVIA. El medio acuoso también puede comprender compuestos que inhiben el hinchamiento de SAP, tales como sales del grupo NaCl, NaBr, KCl v KBr en concentraciones en el intervalo de 1 a 6% en peso.

30

35

El documento de patente US 5997690 describe un proceso para la producción de un tejido sin hilar húmedo impregnado con SAP sensible a iones, a través de una primera preparación de una dispersión que contiene fibras y partículas (que tienen un tamaño de menos de 250 micrómetros antes del uso) de dicho SAP.

Esta dispersión se combina a continuación con una solución salina y posteriormente se deposita sobre una cinta con tamiz de malla mediante succión al vacío para formar una banda que, después de lavarse con agua para eliminar el exceso de sal, finalmente se seca.

40

El documento de patente US 6056854 describe un procedimiento para la producción de un NW húmedo en el que la estructura fibrosa está impregnada con partículas de SAP. Esta producción se basaría en aprovechar la cinética de hinchamiento del SAP cuando se pone en contacto con aqua o una solución acuosa.

45

Esta patente reivindica la posibilidad de producir estos materiales simplemente añadiendo partículas de SAP a una solución acuosa de fibras y transfiriendo la mezcla a la cinta con tamiz de malla mediante la sección de deposición de succión al vacío de la máquina de proceso NW en húmedo dentro de los 5 segundos posteriores al contacto el SAP can la solución acuosa y que también permite que dicha banda alcance el área de secado dentro de los 45 segundos después de contactar el SAP con aqua.

50

El documento de patente US 6979386 describe un procedimiento para la formación de papel tisú que se realiza mezclando en la caja de cabeza de la planta de fabricación de papel, un material de celulosa fibrosa y partículas de SAP pregelatinizadas (al menos 30% de su capacidad de absorción), para obtener una banda de celulosa que contiene SAP en una cantidad de 0,1% a aproximadamente 5% en peso, que finalmente se prensa y se seca al menos parcialmente.

60

55

El documento de patente US 2003/0127202 A1 describe un procedimiento para la producción fuera de linea de un material compuesto de red múltiple que comprende al menos dos bandas de papel tisú interconectadas por una banda de fibras SAP insertadas entre ellas. Las fibras de SAP se adhieren a los lados interiores de las bandas de papel tisú por medio de un adhesivo.

65

El documento de patente US 2008/0115898 A1 describe un procedimiento fuera de linea para la producción de bandas continuas de una sola capa o multicapa de papel tisú o NW húmedo, en donde se distribuye un polvo de SAP sobre una primera banda previamente adherida y gofrada, que puede recubrirse, si es necesario, con una segunda banda.

Las patentes WO 2005098134 A1 y US 2005/0224200 A1 describen un procedimiento fuera de linea para la producción de un material de múltiples bandas en donde al menos dos bandas pregrabadas, de las cuales al menos una se trata con un adhesivo a base de agua, en la superficie adhesiva de la que se distribuye una capa de partículas de SAP antes de su laminación.

5

10

El documento de patente W002/100032 se refiere a la producción de láminas continuas formadas por la combinación de partículas de resina que absorben agua, tanto de naturaleza acida como básica, no neutralizadas. La producción se realiza usando aparatos para producir papel, por medio de procesos húmedos, secos o mezclados secos y húmedos, preferiblemente con el proceso de secado en aire seco o median te extrusión bajo presión térmica para los procesos de mezcla en húmedo.

La producción de láminas con bajo peso específico, <200 g/m2, con el proceso de secado mediante aire seco [airlaid] que contiene cantidades de SAP > 60% es difícil debido a la tendencia del SAP granular a desmoronarse. Para superar estos inconvenientes, se usan aglutinantes, adhesivos o agentes de encolado.

15

Los materiales producidos por tal patente están destinados a desalar los líquidos con los que se ponen en contacto para convertirse en su forma salina que los hace absorbentes de agua, a la vez que no muestran una potencia absorbente significativa para agua pura o débilmente salina.

20 E pa

- El documento de patente W003/092757 se refiere a la producción de láminas de material absorbente a partir de mezclas adecuadas de SAP, un componente plastificante y otros ingredientes opcionales, que se someten a calentamiento y presión, durante periodos, temperaturas y presiones tales que se evita cualquier reacción entre el SAP y el plastificante.
- El documento de patente US 2003/149413 A1 describe un artículo absorbente que tiene un núcleo que incluye un material compuesto que incluye polímero superabsorbente y una banda sin hilar de alto espesor impregnada con el polímero superabsorbente, el polímero superabsorbente se ha formado in situ y está presente en el compuesto en una cantidad de 10% en peso a aproximadamente 90% en peso.
- 30 El documento de patente EP 0 702 031 A2 describe una composición polimérica acuosa que comprende 10 a 40% en peso de un polímero en agua, el polímero consiste esencialmente en 20 a 90% en peso de monómero de ácido carboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado, 10 a 80% en peso de uno o más monómeros suavizantes, el acuoso composición que se ajusta a pH 4 a 6 con hidróxido de metal alcalino o hidróxido de metal alcalinotérreo y que contiene además 0,1 a 3% en peso de sal de reticulación de circonio.

Es obvio la necesidad de desarrollar procesos de producción para materiales con una alta capacidad de absorción y resistencia mecánica adecuada evitando el uso de costosos procesos fuera de linea o extrusión a alta temperatura, pero que pueden usar procesos húmedos con tecnologías conocidas y baratas ya utilizadas para la preparación de papeles tisú o tejidos sin hilar en húmedo.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

45

65

40

La presente invención sugiere la utilización de los efectos del polímero superabsorbente (SAP) para aumentar sustancialmente la capacidad de absorción de productos sin hilar [no tejidos] hechos en papel o tejidos sin hilar en húmedo.

Los efectos de los polímeros superabsorbentes (SAP) son conocidos desde hace años en diversas aplicaciones que van desde pañales para bebes e incontinencia en adultos y para higiene femenina hasta otras aplicaciones de productos desechables en los que la absorción de fluidos corporales es el factor crucial.

La presente invención permite combinar SAP en cualquier forma, tanto regular como irregular, tal como gránulos, polvos, fibras, escamas o perlas, etc., con contenidos, atrapados dentro de la estructura fibrosa del papel tisú o NW en húmedo, hasta el 100%, lo que hasta ahora es, inviable con las tecnologías actuales, sin posibles problemas secundarios relacionados con la seguridad y con costos de secado similares o ligeramente mayares que los de la producción común de papel o procesos para los tejidos sin bilar tendidos en húmedo.

60 hilar tendidos en húmedo.

Además, debido al notable aumento de la capacidad de absorción, permite producir y comercializar productos que actualmente son difíciles o imposibles de producir o que requieren el uso de materiales compuestos hechos con la producción de papel fuera de linea mediante el acoplamiento de dos o más capas de papeles tisú, con solo una o más capas de SAP, obteniendo así también un beneficia en términos de costos de producción o transformación.

Ventajosamente, las fibras de SAP podrían reemplazar completamente las fibras de celulosa y otras fibras naturales, artificiales y sintéticas.

En un aspecto, la presente invención está orientada hacia un procedimiento para la producción húmeda de un material superabsorbente de acuerdo con la reivindicación 1. El procedimiento contempla la formación de una solución salina acuosa con una concentración de 0,01 -4,5 N de sal iónica y pH de 0 a 6,0 ó de 8,0 a 14,0 mediante la adición de un ácido fuerte o base fuerte y la dispersión en la solución salina de un componente de polímero superabsorbente en agua seleccionado entre los polímeros que comprenden al menos una resina acida no completamente neutralizada en caso de solución salina acida o que comprende al menos una resina básica no completamente neutralizada en el caso de una solución salina básica.

El pH y la concentración de sal están en una relación tal que provoca una absorción de agua en el SAP igual o inferior a aproximadamente $30,00~g_{H2O}/g_{SAP}$.

Por lo tanto, la implementación de una primera banda depositando y estratificando bajo succión al vacío sobre la deposición de la cinta con tamiz de malla de la dispersión SAP, seguido del lavado de la banda con una solución básica para dispersiones SAP en soluciones salinas acidas o lavado de la banda con una solución acida para dispersiones de SAP en soluciones salinas básicas para volver a aumentar el nivel de neutralización del SAP y, por lo tanto, la capacidad de absorción del mismo.

Finalmente, un posible lavado con agua de la banda (para eliminar residuos de solución salina) y secado de la banda mediante succión al vacío.

Una variante del procedimiento contempla el uso de SAP adecuadamente menos salinizada de modo que el mismo, una vez puesto en la solución salina, produzca el pH deseado.

Según realizaciones preferidas, la dispersión en la solución salina de un componente de polímero superabsorbente en agua (SAP) también incluye la dispersión de fibras de celulosa naturales o artificiales, y/o fibras artificiales o sintéticas, adecuadamente humectables con tratamientos superficiales o a granel con tensioactivos, y la formación de una dispersión en solución salina acuosa de fibras y SAP a pH de 0 a 6,0 o de 8 a 14,0 dependiendo del tipo de SAP utilizado.

De acuerdo con una realización preferida, el procedimiento contempla la formación de múltiples capas subsiguientes repitiendo las etapas de la formación de la banda, con el mismo SAP y/o también preferiblemente de una primera banda obtenida por estratificación de un SAP aniónico, la estratificación de un segundo red de SAP catiónico y finalmente el secado final.

El SAP disperso en la solución salina se forma preferiblemente mediante gránulos, polvos, fibras, escamas o perlas, individualmente o como una mezcla de los mismos.

La invención contempla además el uso del material absorbente obtenido de acuerdo con el procedimiento de la invención para la producción de papel y toallas de cocina, papel higiénico y pañuelos faciales, productos de higiene absorbentes, tales como pañales para bebes y adultos incontinentes, toallitas sanitarias/medicas, fundas para colchones de cama para personas con incontinencia y para las camas de los quirófanos, protectores para las axilas, etc.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

15

20

30

45

50

55

60

65

La invención se basa en la observación de que los SAP actualmente disponibles comercialmente, preferiblemente salinizados al 70 a 80%, dependiendo del grado de salinización de sus grupos funcionales, ya sean aniónicos, por ejemplo, poliacrilatos o catiónicos, por ejemplo las poli vinilaminas, muestran valores decrecientes de absorción con la reducción de su grado de salinización hasta alcanzar su forma completamente acida o básica hasta un mínimo de menos de 2-4 gH2O/gSAP; a modo de comparación, la absorción de celulosa pura es de aproximadamente 4-6 gH2O/gcelulosa.

Estos SAP en su forma completamente acida o básica o incluso a diferentes niveles bajos de salinización pueden obtenerse directamente a partir del SAP salinizado en el nivel deseada o dispersando tales materiales comercialmente disponibles, salinizados a los valores actuales del 70 a 80%, directamente en la despulpadora o en el tanque de mezcla, donde las fibras de celulosa se dispersan en agua o en una solución salina a una concentración de menos del 2 a 4% adecuado para la transferencia a la planta de fabricación de papel, y acidificando o basificando, dependiendo del tipo de SAP utilizado, al valor previsto de pH.

De esta forma, el SAP se encuentra en el nivel deseada de baja gelatinización y desprovisto de grumos

gelatinosos, cuya formación es detenida por la solución salina y/o por pH <6 u >8 dependiendo del SAP utilizado, se deposita uniformemente en la sección de deposición de la cinta con tamiz de malla mediante vacío de la máquina de papel.

- 5 La mezcla dispersa de fibras o partículas de SAP, de acuerdo con una realización preferida con fibras de celulosa y, en el grado apropiado de salinización mínima, puede transferirse a la cinta con tamiz de malla mediante una sección de deposición en vacío como en la producción normal de papel o tejidos sin hilar en húmedo.
- De acuerdo con una realización preferida, podría ser inconveniente lograr su completa acidificación o basificación, mientras que sería suficiente para lograr un grado mínimo de salinización que conduzca a uno tal que dicho SAP absorba menos de 30 g_{H2O}/g_{SAP} sin que se cause la formación de una masa gelatinizada sustancial y, por lo tanto, sin perjudicar la productividad, la maquinabilidad, la calidad y los costes de secado del papel tisú o telas sin hilar húmedas con el SAP siendo combinado.

La etapa siguiente que se requiere para obtener el material SAT (**S**uper **A**bsorbent **T**issue = Tejido Super Absorbente) adecuado con las partículas de SAP que tienen su máxima capacidad de absorción, implica el tratamiento (mediante succión) de la banda de papel húmeda, que contiene partículas acidas o básicas de SAP, en la formación de la cinta con tamiz de malla.

Esta etapa tiene lugar en la sección de deposición de la cinta con tamiz de malla mediante en el espacio intermedio entre la formación de la banda y la transferencia de la misma en cilindros de secado, suministrando una solución de NaOH o HCl, respectivamente, para volver a salificar (al grado deseado de salinización) el SAP y potenciar su capacidad absorbente.

Debido a que la cinética de gelatinización de los SAP es moderadamente lenta en relación con la cinética de re-salinización y la velocidad de procesamiento de la máquina de papel o de la máquina de tejidos sin hilar en húmedo, los SAP no experimentaran en ese momento la gelatinización de cantidades notables de agua, manteniendo así básicamente sin cambios en los costos de secado.

Algunos tipos de plantas (como, por ejemplo, las TAD, por sus siglas en inglés de "Through a Air Dried") para la obtención de papeles tisú o telas sin hilar húmedas con diferentes composiciones y diferentes estratificaciones de fibras de celulosa, ya sean fibras vírgenes, recicladas o recuperadas, así como para permitir altas tasas de la maquinaria, usa más despulpadores (cada uno con su mezcla fibrosa particular) y una formación simultánea y co-laminar, a través de la caja de cabeza, en la cinta con tamiz de malla mediante vacío.

En esta plantas, el SAP, con o sin fibras de celulosa, se puede poner en una solución salina y acidificarlo o basificarlo adecuadamente dependiendo de la naturaleza del SAP, mientras que en otra despulpadora de fibras de celulosa con NaOH o HCl en concentraciones tales como para neutralizar la acidez o basicidad, respectivamente, del contenido del primer despulpador durante su acoplamiento en la sección de deposición de la cinta con tamiz de malla mediante. Esto permite eliminar o reducir la necesidad o la concentración de tratamientos posteriores básicos o ácido de re-salinización descritos anteriormente.

- Los inventores cuantificaron la cinética de gelatinización de los SAP en función del pH y la salinidad según el método UVAT Under Vacuum Absorbency Test o Ensayo de Absorción de Vacío (del SAP).
 - El objetivo de UVAT es medir la retención del líquido absorbido por los SAP (Super Absorbent Polymer), a diferentes valores de pH y salinidad y otras condiciones como la temperatura de la muestra liquida y también la presencia de otros tipos de disolventes como metanol o etanol, etc., por filtración con succión al vacío que reproduce la condición habitualmente utilizada en las tecnologías de maquinarias para fabricar papel o tejidos sin hilar en húmedo.
- El equipo utilizado consiste en vaso de precipitados de vidrio, un embudo de vacío tipo Buchner, papel de filtro Ederol tipo 3/N, un matraz de vacío Erlenmeyer, y una bomba de vacío.

Las mediciones se realizaron por medio de una báscula analítico con precisión de 0,01 g, un medidor de pH con precisión de 0,01 pH, un medidor de conductividad con rango de medición de 0,01 μ S/cm a 1000 mS/cm que corresponde a una salinidad aparente de 0,01 mg/1 a 600 g/1 de KCl ó 470 g/1 NaCl.

(por ejemplo, para el SAP ácido) se prepararon soluciones acuosas con las siguientes características:

- 1. Soluciones de HCl en agua en matraces graduados de 250 ml a concentraciones de 0,5 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 3,5 4,0 4,5 y 5,0 N para reducir el pH de la solución a analizar.
- 2. Solución acuosa de NaOH 2N en un matraz graduado de 100 ml para aumentar el pH de la solución sin acidificar a analizar.

65

60

15

20

25

30

35

40

50

- 3. Solución salina, para cada nivel de salinidad a analizar, de 0,00 0,025 0,05 0,10 0,15 0,30 0,75 1,50 3,0 ó 4,5 N NaCl en un vaso graduado de precipitados de 10 litros.
- 5 El procedimiento utilizado es el siguiente:

15

20

35

- Para cada nivel de salinidad, se prepara un conjunto de ensayo formada por pares de vasos de precipitados de vidrio de 250 ml para cada nivel de pH a analizar.
- A cada par de vasos, siguiendo a la calibración en una báscula analítica, se agrega una de las siguientes cantidades:

0,0 - 0,50 - 1,0 - 1,50 - 2,0 - 2,50 - 3,0 - 3,50 - 4,0 - 4,50 - 5,0 - 5,50 - 6,0 - 6,5 - 7,0 - 7,5 - 9,0 - 11,0 - 15,0 - 20,0 6 25,0 meg HC1

ó: 0,5 - 1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5 ó 3,0 meg de NaOH

seguido de la adición de una solución salina de prueba hasta obtener el peso de la solución final igual a 200,0 g.

- Sólo en uno de los vasos de precipitados, en cada par, se agrega 1,00 g de SAP, mientras que el otro se usara para el enjuague durante la etapa de filtración para evitar cualquier cambio en las condiciones de SAP durante esta etapa.
- El vaso que contiene el SAP se pone en agitación durante al menos dos horas para obtener una homogeneidad de la absorción y luego se somete a la medición del pH y la conductividad, o salinidad aparente, como equivalencia aparente de NaCl, debido a la contribución, en la medición conductométrica, de todos los iones presentes en la solución y luego mediante filtración al vacío.
 - La contribución de los otros iones, además del agregado efectivo de NaCl a la solución, es significativa hasta la normalidad de 1,0 / 1,5 de NaCl utilizado y se vuelve irrelevante más allá de dicha salinidad; por lo tanto, más allá de la salinidad 1,5N, este último puede considerarse igual a la normalidad del uso de NaCl.

El peso neto del SAP embebido así obtenido menos 1,00 g del SAP seco utilizado, daría el valor de la absorción del mismo en las condiciones medidas de pH y salinidad.

La tabla 1 muestra para cada concentración de NaCl diferente la absorción de H2O en forma de g por g de SAP, donde SAP es un polímero superabsorbente en gránulos obtenidos según el procedimiento de Danson, tipo de producto DSorb A100-228 (SAP).

Tabla 1.1

	SAP_0%_NaCI		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl.	Absorción (g/g)	
7,37	0,014	141,18	
7,23	0,019	134,46	
7	0,022	116,33	
6,6	0,024	90,44	
6,28	0,028	81,55	
6,01	0,030	63,46	
5,79	0,033	53,05	
5,57	0,036	46,55	
5,35	0,038	38,14	
5,08	0,042	33,46	
4,91	0,044	20,76	
4,72	0,045	17,86	
4,43	0,048	12,45	
4,23	0,050	8,82	
3,87	0,054	7,55	
3,31	0,060	7	
2,82	0,093	4,98	
2,46	0,142	4,48	
2,24	0,232	4,05	
2,03	0,361	3,91	
1,91	0,479	3,72	

SAP_NaCI_ 0,025N		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl.	Absorción (g/g)
6,87	0,051	66,34
6,85	0,054	64,8
6,63	0,057	60,81
6,36	0,059	56,81
6,16	0,063	52,51
5,97	0,065	49,35
5,7	0,067	43,68
5,48	0,070	36,1
5,26	0,071	24,44
5,05	0,074	20,91
4,77	0,077	15,33
4,67	0,079	14,06
4,31	0,082	10,58
4,04	0,084	7,93
3,74	0,088	6,44
3,07	0,102	4,59
2,76	0,124	3,87
2,42	0,172	3,79
2,13	0,268	3,95

	SAP_NaCI_ 0,05N		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl.	Absorción (g/g)	
6,84	0,085	50,27	
6,69	0,088	48,97	
6,48	0,091	47,54	
6,16	0,092	46	
5,87	0,097	44,73	
5,63	0,098	40,23	
5,47	0,101	33,19	
5,24	0,103	32,15	
5,09	0,105	23,39	
5	0,106	17,98	
4,83	0,109	12,44	
4,48	0,111	11,95	
4,28	0,114	7,61	
3,94	0,116	7,03	
3,38	0,121	6,41	
3,05	0,129	4,68	
2,73	0,157	3,77	
2,42	0,204	3,4	

SAP_NaCI_ 0,1N		
	Salinidad en	Absorción
рН	Normalidad de NaCl.	(g/g)
6,68	0,151	40,73
6,45	0,152	39,87
6,14	0,154	39,25
5,91	0,156	36,74
5,71	0,159	32,3
5,3	0,160	31,32
4,95	0,164	30,89
4,84	0,165	24,03
4,71	0,167	23,96
4,51	0,169	19,82
4,31	0,172	15,77
4,12	0,171	12,34
4,06	0,174	7,54
3,83	0,175	6,95
3,52	0,181	5,89
3,15	0,186	5,43
2,62	0,21423	4,54

Tabla 1.2

SAP_NaCI_0,15N		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl.	Absorción (g/g)
6,54	0,212	31,5
6,34	0,214	31,15
6,11	0,216	30,26
5,86	0,217	30,7
5,67	0,220	28,7
5,48	0,222	26,43
5,29	0,225	23,5
5,12	0,226	22,09
4,89	0,229	16,9
4,77	0,230	13,72
4,64	0,234	8,68
4,19	0,233	8,76
4	0,235	7,26
3,72	0,237	5,38
3,5	0,243	4,67
3,15	0,248	4,48
2,57	0,27632	3,78

SAP_NaCI_0,3N		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl.	Absorción (g/g)
6,47	0,384	25,54
6,13	0,384	25,09
5,76	0,386	24,5
5,56	0,386	23,36
5,36	0,390	22,43
5,18	0,390	18,69
4,93	0,393	17,25
4,63	0,397	12,77
4,57	0,397	11,37
4,39	0,397	9,21
4,24	0,402	7,58
4,21	0,401	6,92
3,98	0,405	5,47
3,67	0,405	4,38
3,43	0,410	3,52
3,05	0,413	2,9

SAP_NaCI_0,75N		
р Н	Salinidad en Normalidad de NaCl.	Absorción (g/g)
7,14	0,853	14,48
7	0,853	15,24
6,64	0,854	15,68
6,5	0,846	15,53
6,32	0,849	17,35
6	0,846	16,83
5,55	0,852	15,73
5,33	0,852	15,03
5,13	0,857	14,15
4,97	0,854	12,06
4,78	0,856	10,02
4,63	0,861	7,16
4,5	0,861	4,98
4,36	0,864	3,09
3,79	0,868	2,68

	SAP_NaCl_1,5N		
	Salinidad en	Absorción	
pН	Normalidad de NaCl.	(g/g)	
7,28	1,4 59	11,28	
6,8	1,486	11, 95	
6,42	1,501	12,16	
6,16	1,497	12,21	
6,12	1,497	13,02	
5,85	1,476	12,57	
5,37	1,478	12,2	
5,14	1,472	10,94	
4,99	1,485	9,42	
4,94	1,476	7,33	
4,76	1,482	5,68	
4,61	1,478	4,45	

Tabla 1.3

	SAP_NaCl_4,5N		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl.	Absorción (g/g)	
9,35	4,5	13,06	
8,58	4,5	12,62	
6,93	4, 5	11,17	
6,34	4,5	9,35	
6,13	4, 5	8,73	
5,98	4,5	6,63	
5,89	4, 5	5,26	
5,23	4,5	4,82	
4,63	4, 5	3,74	
4,61	4,5	2,7	
4,24	4,5	2,14	
4,16	4,5	1,7	

	SAP_NaCl_3N		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl.	Absorción (g/g)	
6,63	3	11,7	
6,31	3	11,64	
6,13	3	11,03	
5,87	3	10,81	
5,81	3	10,78	
5,55	3	8,89	
5,11	3	7,17	
4,87	3	4,4	
4,62	3	2,86	
4,54	3	2,06	
4,23	3	1,19	

De forma similar, la tabla 2 muestra para cada concentración diferente de NaCl la absorción de H_2O como g por g de SAF, en donde el SAF es una fibra superabsorbente producida mediante Absorbente Técnico tipo 111/6/610 (SAF).

Tabla 2.1

SAF_0%_NaCl		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl	Absorción (g/g)
7,04	0,010	68,02
6,87	0,014	63,42
6,56	0,018	57,98
6,23	0,020	51,82
5,91	0,023	39,14
5,63	0,026	27,85
5,38	0,029	15,8
5,09	0,032	9,74
4,86	0,035	3,51
4,56	0,037	2,72
4,28	0,040	1,73
3,88	0,042	1,45
3,24	0,050	0,95
2,9	0,059	0,88
2,63	0,073	0,94
2,52	0,083	1,04

SAF_NaCl_0,025N		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl	Absorción (g/g)
6,58	0,049	44,25
6,46	0,052	39,89
6,25	0,055	36,29
5,97	0,057	32,33
5,87	0,060	27,77
5,32	0,064	13,25
5,54	0,062	21,85
5,1	0,066	9,29
4,87	0,069	6,13
4,61	0,071	2,13
4,35	0,074	1,68
3,92	0,077	1,33
3,38	0,083	0,97
3,03	0,092	0,89

Tabla 2.2

SAF_NaCl_0,05N		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl	Absorción (g/g)
7,43	0,0863	31,91
7,05	0,085	32,04
6,85	0,084	32,94
6,47	0,083	34,94
6,37	0,085	32,86
6,18	0,087	30,44
5,86	0,090	26,38
5,68	0,092	20,43
5,43	0,094	16,32
5,26	0,096	12,55
5,02	0,099	6,38
4,81	0,102	2,7
4,55	0,104	1,6
4,3	0,107	1,08

SAF_NaCl_0,15N		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl	Absorción (g/g)
7,52	0,207	26,93
7,11	0,207	27,5
6,75	0,204	24,72
6,57	0,204	25,18
6,07	0,210	21,96
5,9	0,208	20,7
5,74	0,211	18,54
5,51	0,213	16,42
5,33	0,215	15,87
5 ,1 5	0,216	11,11
4,97	0,219	6,72
4,79	0,220	3,82
4,57	0,223	1, 75
4,34	0,224	1,19
4,07	0,228	0,87

SAF_NaCl_0,1N		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl	Absorción (g/g)
7,66	0,150	27,59
7,21	0,149	27,74
6,87	0,148	28,62
6,75	0,148	28,52
6,39	0,149	23,77
6,14	0,151	23,78
5,9	0,153	21,37
5,65	0,1 55	19,37
5,45	0,158	15,9
5,24	0,160	11,5
5,06	0,162	6,77
4,85	0,163	3,52
4,65	0,166	2,95
4,44	0,168	1,32
4,18	0,171	1,25

SAF_NaCl_0,3N		
рН	Salinidad en Normalidad de NaCl	Absorción (g/g)
7,17	0,3783	21,59
6,73	0,377	18,69
6,49	0,376	18,68
6,33	0,376	18,36
6	0,377	17,8
5,79	0,380	17,06
5,57	0,381	16,06
5,35	0,381	14,07
5,17	0,385	11,15
4,97	0,385	8,04
4,79	0,388	4,39
4,62	0,388	2,04
4,42	0,392	1,72
4,2	0,392	0,91

Table 2.3

SAF_NaCl_0.75N		
	Salinity in	
рН	Normality of NaCl.	Absorption g/g
7,58	0,83	3,3
6,99	0,82	12,2
6,59	0,83	13,35
6,34	0,83	12,69
6,06	0,83	13,3
5,83	0,82	12,67
5,77	0,85	1 2,7
5,53	0,85	1 2,2
5,3	0,85	11,04
5,08	0,85	8,72
4,9	0,85	5,83
4,73	0,85	2,86
4,57	0,85	1, 99

SAF_NaCl_1.5N		
	Salinity in	
рН	Normality of NaCl.	Absorption g/g
6,76	1,470	1 2,53
6,48	1,474	12,66
6,17	1,469	1 2,52
5,88	1,470	12,55
5,56	1,478	12,03
5,49	1,453	11,72
5,34	1,477	10,71
5,17	1,476	10,33
4,97	1,473	9,26
4,84	1,478	5,53
4,69	1,478	2,72
4,55	1,481	2,74

<u>r</u>	SAF_NaCl_3N	
	Salinity in	
рН	Normality of NaCl.	Absorption g/g
9,94	3	12,65
8,26	3	12,78
6,26	3	12,71
5,98	3	12,04
5,69	3	12,07
5,48	3	11,27
5,25	3	12,34
5,23	3	10,71
5,05	3	8,56
4,9	3	5,45
4,73	3	2,77
4,62	3	1, 58

SAF_NaCl_4.5N		
	Salinity in	
рН	Normality of NaCl.	Absorption g/g
7,47	4, 5	14, 57
6,83	4, 5	1 2,97
6,3	4,5	13,67
5,95	4, 5	12,41
5,53	4, 5	10,47
5,21	4,5	8,35
5 ,1 8	4, 5	6,86
5,08	4,5	4 ,82
4,94	4,5	2,21
4,7 9	4,5	1,2

Las figuras 1 y 2 muestran la absorción de H₂O como g por g de SAP o SAF de las tablas 1 y 2, respectivamente, las líneas conectan y median los valores can la misma salinidad de acuerdo con la inscripción en el lateral. Algunas líneas de datos de las tablas se han omitido ya que se consideran redundantes. Tal y como se puede observar en estos gráficos, en condiciones de pH inferior a 5,00 - 4,50, la absorción de agua en el SAP o SAP es inferior a 10 g_{H2O}/g_{SAP} o g_{H2O}/g_{SAF}.

El procedimiento según la invención usa una planta para la producción húmeda de papel. En particular, el procedimiento para la producción en húmedo de un material superabsorbente, que comprende:

- Formar una solución salina acuosa con una concentración de 0,01 4,5 N de sal iónica y pH de 0 a 6,0 ó de 8,00 a 14,00 por adición de un ácido o base fuerte;
- b) Dispersar en la solución salina de un componente de polímero superabsorbente de agua seleccionado entre los polímeros que comprenden al menos una resina acida no completamente neutralizada en caso de solución salina acida o que comprende al menos una resina básica no completamente neutralizada en el caso de una solución salina básica,
- Implementar una primera banda mediante estratificación y succión en el lienzo de deposición de la dispersión de SAP.
- d) Lavar la banda con una solución básica hasta la neutralización parcial de la acidez para dispersiones SAP en soluciones salinas acidas o con solución acida de la red hasta la neutralización parcial de la basicidad para dispersiones SAP en soluciones salinas básicas;

25

15

20

5

- e) Lavar la banda con agua y succión;
- f) Secar la banda;

5

30

35

40

50

55

65

en donde la relación entre el pH y la concentración de sal es tal que provoca una absorción de agua en el SAP igual o inferior a aproximadamente $30,00~g_{\text{H2O}}/g_{\text{SAP}}$.

- Tal y como se muestra en las figuras 1 y 2, mediante las condiciones de trabajo reivindicadas, se absorben cantidades limitadas de agua, a pesar de la presencia del SAP, incluso en cantidades relativamente altas, lo que limita el fenómeno de absorción de agua y gelatinización del SAP. Los costos de secado son por lo tanto limitados, y se evitan todas las desventajas, tales como la formación intrínseca de grumos gelatinosos voluminosos y la interrupción de la planta.
- La formación de grumos también causaría, además de una pobre homogeneización y uniformidad de la guata de celulosa, largos periodos de secado y tarifas y costos de trabajo antieconómicos, lo que impediría la implementación y la producción con tecnologías específicas de las plantas para la producción de papel material.
- De acuerdo con las realizaciones preferidas, el procedimiento según la invención contempla la dispersión en la solución salina de un componente de polímero superabsorbente de agua (SAP) junto con la dispersión de fibras de celulosa naturales o artificiales, y/o fibras artificiales o sintéticas, fabricadas de manera adecuada humectables con tratamientos superficiales o a granel con tensioactivos, y la formación de una dispersión en una solución salina acuosa de fibras y SAP a un pH de 0 a 6,0 ó de 8 a 14,0 según el tipo de SAP utilizado.
 - El SAP se selecciona del grupo de ácidos poli-acrílicos, un polímero de acrilonitrilo hidrolizado, un polímero de acrilamida hidrolizado, un copolímero de injerto de almidón-ácido acrílico, un copolímero de injerto de almidón- acrilonitrilo hidrolizado, un poli (ácido láctico), un poli (ácido aspártico), un copolímero de anhídrido etileno-maleico, un copolímero de anhídrido maleico-isobutileno, un copolímero de ester acrilico y acetato de vinilo saponificado, un poliestireno sulfonado, poli (ácido vinilfosfórico), un ácido poli (vinilfosfónico), un poli (ácido vinilsulfúrico), un poli (ácido vinilsulfúrico) y mezclas de los mismos; preferiblemente, la resina acida es un ácido poli-acrílico.

De acuerdo con otra realización de la invención, la dispersión está en una solución acuosa básica de una resina catiónica absorbente de agua (SAP) ligeramente reticulada seleccionada del grupo de una poli (vinilamina), una poli (etilenimina), una poli (vinilguanidina), una poli (alilguanidina), una poli (dialquilamino (met) acrilamida), un polímero preparado a partir del análogo de éster de una N-(dialquilamino (met) acrilamida), un poli (hidróxido de dimetildialquilamonio), un poliestireno modificado con guanidina, un poliestireno cuaternizado, una poli (met) acrilamida cuaternizada o un análogo de éster del mismo, poli (vinilalcohol-co-vinilamina) y mezclas de los mismos; preferiblemente las resinas son una poli (vinilamina), poli (etilenimina), poli (vinilguanidina), poli (dimetilaminoetil acrilamida) poli (DMAPMA).

- Se obtienen bandas adicionales por estratificación en la banda obtenida de la etapa e) repitiendo las etapas c) e).
 - De acuerdo con una realización adicional en una primera banda obtenida por estratificación de un SAP aniónica, se lamina directamente una banda de SAP catiónico, y luego se somete a una etapa de secado de la banda; o una repetición de la estratificación aniónica del SAP seguida de la estratificación del SAP catiónica, se repite más veces.
 - El SAP disperso en la solución salina puede consistir en gránulos, polvos, fibras, escamas o perlas, o sus mezclas.
 - Según una realización preferida, la relación entre el pH y la concentración de sal es tal que provoca una absorción de agua del SAP igual a o inferior a aproximadamente $20,00~g_{H2O}/g_{SAP}$, preferiblemente inferior a $15,00~g_{H2O}/g_{SAP}$.
- Convenientemente, el procedimiento contempla una banda en la que se añade una resina de resistencia en húmedo, tales como resinas de poliamido-amina-epiclorohidrina (PAE) o resinas similares.
 - El material absorbente obtenido según la invención permite la producción de papel y toallas de cocina, papel higiénico y pañuelos faciales, productos de higiene absorbentes para bebes, adultos incontinentes, mujeres durante o entre menstruación, fundas de colchón para camas para personas incontinentes y camas para quirófanos, protectores para las axilas, capas de papel o alfrombrillas absorbentes para la industria alimentaria, para colocar por dedebajo de los recipientes para alimentos a fin de absorber los líquidos que

- drenan de la carne, el pescado o los vegetales, como capas de papel absorbente o esteras absorbentes para las mascotas o para su uso en ataúdes para absorber los fluidos corporales secretados durante la descomposición y como productos médicos para absorber exudados, por ejemplo de las heridas.
- 5 Los valores particulares y las distintas configuraciones comentadas anteriormente se pueden cambiar y se citan como meras ilustraciones de una realización particular de la presente invención y no pretenden limitar el campo de la invención.
- El ámbito de la presente invención está concebido para definirse mediante las reivindicaciones que se adjuntan a continuación.

REIVINDICACIONES

- 1. Procedimiento para la producción en húmedo de un material superabsorbente, que comprende:
 - a) formar una solución salina acuosa con una concentración de 0,01 a 4,5 N de sal iónica y pH de 0 a 6,0 ó de 8,0 a 14,0 mediante la adición de un ácido o base fuerte;
- b) dispersar la solución salina de un componente polimérico superabsorbente de agua (SAP)

 10 seleccionado de entre los polímeros que comprenden al menos una resina acida sin
 neutralizar completamente en el caso de solución salina acida y/o que comprenden al menos
 una resina básica sin neutralizar completamente en caso de solución básica salina;
 - c) implementar una primera banda mediante capas y succión en la sección de deposición en la cinta con tamiz de malla de la dispersión de SAP;
 - d) lavar la banda con una solución básica hasta el nivel deseado de neutralización de la acidez para dispersiones de SAP en disoluciones salinas acidas o con una disolución acida hasta el nivel deseado de neutralización de la basicidad para dispersiones SAP en soluciones salinas básicas:
 - e) lavar la banda con agua y succión;
 - f) secar la banda;

5

15

20

30

65

en el que la relación entre el pH y la concentración de sal es tal que causa una absorción de agua en el SAP igual o menor a aproximadamente $30,00~g_{H2O}/g_{SAP}$.

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la dispersión en la solución salina de un componente de polímero superabsorbente (SAP) de agua también implica la dispersión de fibras celulósicas naturales o artificiales, y/o fibras artificiales y/o sintéticas, adecuadamente fabricadas adecuadamente humectables con tratamientos superficiales o a granel con tensioactivos, y la formación de una dispersión en solución salina acuosa de fibras y de SAP a un pH de 0 a 6,0 o de 8 a 14,0 dependiendo del tipo de SAP utilizado.
- 35 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el pH de la solución salina deseada entre los intervalos de 0 a 6,0 ó de 8,0 a 14,0 también se obtiene mediante el uso de SAP preácido o prebásico respectivamente a niveles de salinización de forma tal que una vez dispersados en la solución salina, causan las condiciones de pH deseadas.
- 40 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a 3, en el que la dispersión se encunetra en una solución acida acuosa de una resina aniónica absorbente de agua (SAP) ligeramente reticulada y el SAP se selecciona del grupo de ácido poliacrílico, un polímero de acrilonitrilo hidrolizado, un copolímero de injerto de almidón-acrilonitrilo hidrolizado, un copolímero de injerto de almidón-acrilonitrilo hidrolizado, un poli (ácido láctico), un poli (ácido aspártico), un copolímero anhídrido de etileno-maleico, un copolímero de anhídrido maleico-isobutileno, un copolímero del éster de vinilo acetato-éster acrílico saponificado, un poliestireno sulfonado, un poli (ácido vinilfosfórico), un poli (ácido vinilfosfónico), un poli (ácido vinilfosfónico) y mezclas de los mismos; preferiblemente, la resina acida es un ácido poli-acrílico.
- 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la dispersión se encuentra en una solución acuosa básica de la resina catiónica absorbente (SAP) de agua ligeramente reticulada y el SAP se selecciona del grupo de una poli (vinilamina), una poli (etilenimina), una poli (vinilguanidina), una poli (alilamina), una poli (alilamina), una poli (dialquilamino) (met) acrilamida), un polímero preparado a partir del análogo de éster de una N- (dialquilamino (met) acrilamida), un poli (hidróxido de dimetildialquilamonio), un poliestireno modificado con guanidina, un poliestireno cuaternizado, una poli (met) acrilamida cuaternizada o un análogo de éster del mismo, poli (vinilalcohol-co-vinilamina) y mezclas de los mismos; preferiblemente las resinas básicas incluyen una poli (vinilamina), poli (etilenimina), poli (vinilguanidina), poli (dimetilaminoetilacrilamida) y (poli (DMAPMA).
- 60 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se obtienen bandas adicionales mediante estratificación en la banda obtenida a partir de la etapa e) repitiendo las etapas c) e).
 - 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que una primera banda obtenida mediante estratificación de SAP aniónico según las etapas a) e), se lamina directamente una banda de SAP catiónico de acuerdo con las etapas a) -e), y luego se somente a la etapa f).
 - 8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que la estratificación aniónica de SAP seguida de la

estratificación de SAP catiónico se repite una o más veces.

5

- 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que las bandas de estratificación tienen diferentes composiciones con o sin fibras según la reivindicación 2.
- 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la solución salina dispersa SAP consiste en gránulos, polvos, fibras, escamas o perlas, o mezclas de los mismos.
- 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la relación entre el p H y la concentración salina es tal que causa una absorción de agua SAP menor o igual a aproximadamente 20,00 gH2O/gSAP, preferiblemente menos de 15,00 gH2O/gSAP, más preferiblemente entre 10,00 gH2O/gSAP y 0,05 gH2O/gSAP.
- 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que al menos una banda contiene
 una resina de resistencia a la humedad, tal como las resinas de poliamido-amina-epiclorohidrina (PAE) o resinas similares.