

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 224**

51 Int. Cl.:

D01F 2/00 (2006.01)

D01F 2/02 (2006.01)

D01F 2/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2010** **E 10769050 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016** **EP 2491172**

54 Título: **Uso de compuestos de filamentos de celulosa y acetato de celulosa para mejorar la biodegradabilidad**

30 Prioridad:

23.10.2009 GB 0918633

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

24.05.2016

73 Titular/es:

INNOVIA FILMS LIMITED (100.0%)
Station Road
Wigton Cumbria CA7 9BG, GB

72 Inventor/es:

MARSHALL, COLIN y
MOFFAT, JAMIE

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 571 224 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

Uso de compuestos de filamentos de celulosa y acetato de celulosa para mejorar la biodegradabilidad

5 La presente invención se refiere a fibras de compuestos biodegradables.

Uno de los problemas más acuciantes para los fabricantes de fibras es la velocidad a la que las fibras se biodegradan. Las fibras de acetato de celulosa pueden tardar entre un mes y tres años en biodegradarse en función de las condiciones ambientales.

10 Se han sugerido una serie de enfoques para la preparación de fibras biodegradables, particularmente para su uso en la fabricación de estopas de filtro de cigarrillos, que incluyen el uso de compuestos de acetato de celulosa con otros polímeros biodegradables, aditivos para aumentar la velocidad de degradación del acetato de celulosa, acetato de celulosa con un bajo grado de sustitución (DS) para una mayor biodegradabilidad y polímeros biodegradables, como
15 PHB/PVB y almidones, como estopa de filtro o materia prima de fibra.

La solicitud EP 1 033 385 divulga una solución de celulosa preparada por disolución de una composición de celulosa, que comprende un componente (I) que contiene celulosa con un grado de polimerización de 500 a 1.000 y un
20 componente (II, que comprende celulosas con un grado de polimerización correspondiente al 90% del grado de polimerización del componente (I) y que oscila entre 350 y 900, y la solución de celulosa resultante que se utiliza para la producción de artículos conformados, por ejemplo, fibras y películas.

La solicitud de Estados Unidos 5,891,375 divulga un procedimiento para la producción de películas y fibras, que implica la precipitación de celulosa a partir de soluciones de óxido de amina terciaria, donde un éster se incorpora en
25 la solución en una cantidad suficiente para retardar la precipitación de la celulosa durante la separación de la celulosa del óxido de amina terciaria.

La solicitud WO 2007/128268 describe un método para la producción de fibras de celulosa de componentes múltiples, que tienen una capacidad de hinchamiento reducida y una mayor resistencia a la abrasión en condiciones
30 húmedas.

Sin embargo, a la fecha no se ha encontrado ninguna solución comercial satisfactoria para producir fibras aceptables para el consumidor, que se degraden con suficiente rapidez.

35 La presente invención busca abordar estos problemas.

De conformidad con la presente invención, se proporciona el uso de compuestos de filamentos de celulosa y acetato de celulosa para formar una fibra de biodegradabilidad mejorada en comparación con la formada a partir de filamentos que comprenden solamente celulosa o acetato de celulosa, donde los compuestos de filamentos se hilan
40 a partir de un dopante, que comprende celulosa y acetato de celulosa.

La celulosa y el acetato de celulosa se funden generalmente en forma de fibras o películas. Las fibras preferidas comprenden fibras hiladas a partir de una solución coagulada de celulosa y acetato de celulosa.

La referencia a los compuestos de filamentos de celulosa/acetato de celulosa que se hace en la presente significa filamentos hilados a partir de un dopante, que comprende celulosa y acetato de celulosa.

Hemos encontrado que los compuestos de filamentos de celulosa/acetato de celulosa tienen una biodegradabilidad significativamente mayor a la de los filamentos equivalentes que comprenden solamente celulosa o acetato de celulosa. Sin intención de estar limitados por dicha teoría, creemos que la presencia de acetato en el compuesto puede perturbar la cristalinidad de la celulosa y, en consecuencia, el compuesto se biodegrada más rápidamente que la propia celulosa.

Convencionalmente, la celulosa se funde o se hila a partir de viscosa, y es difícil o imposible fundir o hilar acetato de celulosa a partir de la misma mezcla, debido a la probabilidad de hidrólisis del acetato de celulosa en dichas condiciones. Por el contrario, el acetato de celulosa se funde o hila de manera convencional a partir de acetona, y es difícil o imposible fundir o hilar la celulosa a partir de la misma mezcla, debido a la limitada solubilidad de la celulosa en acetona.

Sin embargo, hemos encontrado que al fundir o hilar celulosa y acetato de celulosa a partir de un líquido iónico (IL) o de N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) es posible formar fibras hiladas y fundir películas que comprenden una mezcla compuesta de dichos materiales. La biodegradabilidad mejorada de dichos compuestos y su idoneidad para su uso en la fabricación de fibras no se ha reconocido con anterioridad.

En consecuencia, la fibra se forma preferiblemente a partir de fibras de celulosa y acetato de celulosa hiladas o fundidas como una mezcla de un líquido iónico (IL) o de N-óxido de N-metilmorfolina.

El uso de IL y NMMO para disolver la celulosa y otros polímeros ha sido bien documentado, por ejemplo, en la solicitudes de los Estados Unidos 20050288484 y 20070006774 de la Universidad de Alabama, la solicitud de los Estados Unidos 20080188636 de la Universidad Estatal de Carolina del Norte y la solicitud W02005098546 de Holbrey et al. Una amplia gama de líquidos iónicos, inclusive los descritos en las publicaciones mencionadas anteriormente, son adecuados para la disolución de celulosa y acetato de celulosa y para fundido como mezclas de fibras o películas de esta. Los tipos generales de IL adecuados incluyen los basados en imidazol, pirrol, tiazol o cationes de pirazol en combinación con halógeno, fosfato, carboxilato o aniones cloruro de metal. Los IL particularmente preferidos incluyen cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-Cl) acetato de 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM-Ac) y acetato de 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM-Ac).

En la presente, la solución de celulosa y acetato de celulosa a partir del cual se hilan o funden las fibras se denomina dopante. El dopante también puede comprender un disolvente aprótico, como DMSO, DMF, THF y dioxano para ayudar a la disolución de la celulosa y/o el acetato de celulosa. Un disolvente aprótico particularmente preferido es DMSO.

La mezcla de acetato de celulosa y celulosa en el dopante también puede comprender uno o más materiales termoplásticos adicionales, como polihidroxialcanoatos, como PHB y/o PHBV, que pueden añadir mayor funcionalidad, como la funcionalidad de barrera de agua, a las fibras. Otros aditivos funcionales pueden incluir triacetina, poliacrilonitrilo (PAN), poli-2-hidroxietilmetilacrilato (PHEMA), alcohol de polivinilo (PVA), polianilina y polietilenglicol con fines funcionales, como la modificación del perfil de absorción, la mejora de la degradación (a

partir de, por ejemplo, materiales solubles en agua y la mejora de la procesabilidad en relación, por ejemplo, con resistencia en condiciones húmedas.

5 La relación de peso de la celulosa respecto del acetato de celulosa en el dopante, y por consiguiente en la fibra es de 10:90 a 90:10, por ejemplo de 20:80 a 80:20, o de 30:70 a 70:30.

Por lo general, el dopante comprende un contenido de sólidos de hasta aproximadamente el 50% p/p, preferiblemente hasta aproximadamente el 40% p/p, más preferiblemente hasta aproximadamente el 30% p/p y más preferiblemente hasta aproximadamente el 20% p/p.

10 Adicionalmente, las fibras pueden comprender uno o más plastificantes, como triacetina. El plastificante se puede incluir en el dopante o añadir posteriormente al hilado o fundido, por ejemplo, por pulverización sobre la superficie de la fibra formada.

15 Adicionalmente, las fibras pueden comprender un catalizador, que promueva la degradación oxidativa de la fibra. Los catalizadores adecuados incluyen óxidos y cloruros de hierro y cobre, que pueden introducirse en la fibra mediante la inmersión de los compuestos de filamentos en una solución acuosa de una sal de hierro o cobre soluble en agua, como sulfato o cloruro, y la precipitación del óxido (preferiblemente en nanoforma) en el filamento por tratamiento con hidróxido de sodio u otro agente de precipitación adecuado. Las fibras también pueden contener uno o más
20 lubricantes para reducir la carga electrostática. Los lubricantes preferidos incluyen aceites minerales. Por ejemplo, 1% en peso de aceite mineral con un emulsionante se puede aplicar a los filamentos del material compuesto durante el hilado de las fibras.

Preferiblemente, las fibras comprenden filamentos de material compuesto de celulosa/acetato de celulosa fabricado
25 con 1, 5 o 9 denier por filamento (el espesor del filamento (denier por filamento) se define como la masa (gramos) de 9.000 m de un solo filamento).

La masa total de fibra (denier total) (definida como la masa total de 9.000 m de fibra, que comprende generalmente muchos miles de fibras individuales, por ejemplo 11.000) variará considerablemente en función de los métodos
30 empleados en el hilado de fibras y la cantidad de filamentos individuales en la fibra. Una masa de fibra típica sería de 35.000 g.

Preferiblemente, las fibras comprenden fibras que tienen un corte transversal del filamento trilobular (opcionalmente formado con los agujeros triangulares de la hilera) para optimizar el área de superficie.

35 El contenido de humedad de las fibras es preferiblemente de al menos aproximadamente 2% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 5% en peso, incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 10% en peso. El contenido de humedad es importante para evitar cargas eléctricas; preferiblemente no debe ser demasiado alto (por ejemplo, no superior a 50% en peso) ya que con un muy alto contenido de humedad puede ser
40 difícil que la fibra conserve un pliegue.

Las fibras preferiblemente comprenden filamentos entrelazados.

También se proporciona un material tejido o fabricado con fibras, como se describió anteriormente.

También se proporciona una prenda de vestir o un tejido de decoración hecho al menos parcialmente con un material como se describió anteriormente.

- 5 También se proporciona un proceso para la fabricación de fibras que comprende suministrar una solución que consiste en una mezcla de celulosa y acetato de celulosa en un líquido iónico o en NMMO, e hilar o fundir la mezcla en un disolvente prótico para generar fibras.

El agua es el disolvente prótico preferido para la fundición regenerativa de la mezcla.

10

En el proceso, los materiales compuestos de celulosa/acetato de celulosa se pueden producir a cualquier tasa al regenerar soluciones en agua y/u otros disolventes próticos. La tasa de coagulación en agua depende del contenido de acetato de celulosa de la dope, donde los mayores niveles de acetato de celulosa reducen la tasa de coagulación.

- 15 La invención se describirá en más detalle en los Ejemplos que se incluyen a continuación y que hacen referencia a los siguientes gráficos:

La Figura 1 muestra tres diapositivas que muestran fibras de i) acetato de celulosa; ii) celulosa; y iii) una mezcla de celulosa y acetato de celulosa de conformidad con la invención.

20

La Figura 2 muestra las diapositivas de la Figura 1 después de 2 semanas de biodegradación bajo condiciones anaeróbicas.

- 25 La Figura 3 muestra las diapositivas de la Figura 1 después de 4 semanas de biodegradación bajo condiciones anaeróbicas.

La Figura 4 muestra las diapositivas de la Figura 1 después de 6 semanas de biodegradación bajo condiciones anaeróbicas.

30 **Ejemplo 1**

La biodegradabilidad de fibras hiladas en húmedo de la mezcla acetato de celulosa/celulosa se evaluó en comparación con fibras hiladas en húmedo equivalentes de celulosa y fibras hiladas en húmedo equivalentes de acetato de celulosa.

35

Mediante el uso de equipos estándar de hilado en húmedo, se hilaron las fibras a partir de soluciones de i) celulosa (DP -800) y ii) celulosa 1:1: acetato de celulosa (Eastman, CA-398 30) de sólidos al 10% en EMIM-Ac: DMSO (20:80). Se utilizó una hilera de 40 orificios con un diámetro de orificio de 70 μ m que se sumergió en un baño de coagulación a temperatura ambiente, que contiene agua limpia. Las fibras se bobinaron en húmedo, se lavaron vigorosamente en el carrete y se dejaron secar a 50°C.

40

Con referencia a las Figuras 1 a 4, una propiedad sorprendente de estos materiales compuestos es que la tasa de biodegradación en ambientes anaeróbicos supera a la de la celulosa y, en gran medida, excede el del acetato de celulosa en las mismas condiciones. Se cree (aunque esta teoría no debe considerarse vinculante) que los dos

componentes forman una mezcla estrecha del material compuesto y que la tasa mejorada de degradación se debe a una reducción en la cristalinidad de la celulosa. La degradación del componente de celulosa del material compuesto se cree que conducirá a un componente de acetato de celulosa que se deposita en una escala molecular. También hemos detectado que la tasa de biodegradación bajo condiciones aeróbicas de las fibras mejora de manera similar.

5

La aplicación de estos materiales compuestos en la fabricación de fibras ofrece una ruta para el logro del producto fibroso tanto con la versatilidad deseada como con el confort conseguido mediante el uso de acetato de celulosa solamente, pero con tasas altamente aumentadas de biodegradación.

10 **Ejemplo 2**

Las fibras se fabrican mediante un proceso de hilado en seco. Se prepara una dope primero mediante la disolución de diacetato de celulosa y de celulosa (mezcla 1:1) de sólidos al 10% en EMIM-Ac: DMSO (20:80). Se añade TiO₂ para dar una apariencia blanquecina. La dope se filtró y centrifugó en las cámaras, lo que produce que los filamentos se solidifiquen y se vuelvan más delgados. Más de 10.000 filamentos se hilaron a partir de una serie de gabinetes de hilado, que se combinan para formar una sola banda. El material se teje a partir de la fibra y la prenda de vestir está hecha de ese material.

15

La prenda resultante conserva las propiedades de biodegradabilidad convenientes que se muestran en el Ejemplo 1 y presenta una característica exclusiva de comodidad aceptable.

20

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** El uso de filamentos de material compuesto de celulosa y acetato de celulosa para formar una fibra de biodegradabilidad mejorada comparado con el formado a partir de filamentos que comprenden solamente celulosa o acetato de celulosa, donde los filamentos de material compuesto se hilaron a partir de una dopa que comprende celulosa y acetato de celulosa.
- 10 **2.** El uso de conformidad con la reivindicación 1, donde la fibra comprende además uno o más materiales termoplásticos.
- 15 **3.** El uso de conformidad con la reivindicación 2, donde el material termoplástico adicional se selecciona de uno o más de PHB, PHVB, poliacrilonitrilo, poli-2- metacrilato de hidroxietilo, alcohol de polivinilo, polianilina y polietilenglicol.
- 20 **4.** El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la tasa de peso de la celulosa a acetato de celulosa es de 10:90 a 90:10.
- 25 **5.** El uso de conformidad con la reivindicación 4, donde la tasa de celulosa a acetato de celulosa es de 20:90 a 80:20.
- 30 **6.** El uso de conformidad con la reivindicación 5, donde la tasa de celulosa a acetato de celulosa es de 30:70 a 70:30.
- 35 **7.** El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde la fibra comprende además uno o más plastificantes.
- 40 **8.** El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la fibra comprende además un catalizador que promueve la degradación oxidativa de la fibra.
- 45 **9.** El uso de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la fibra comprende además uno o más lubricantes para reducir la carga electrostática en la fibra.

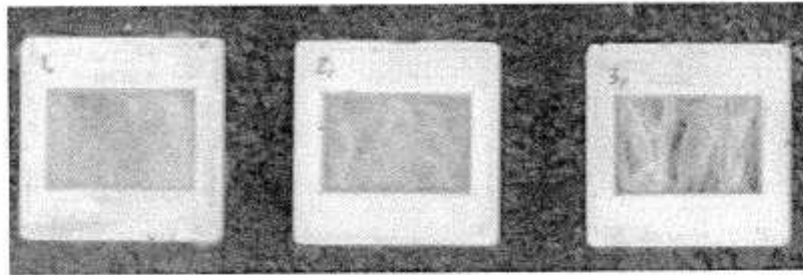


FIG. 1

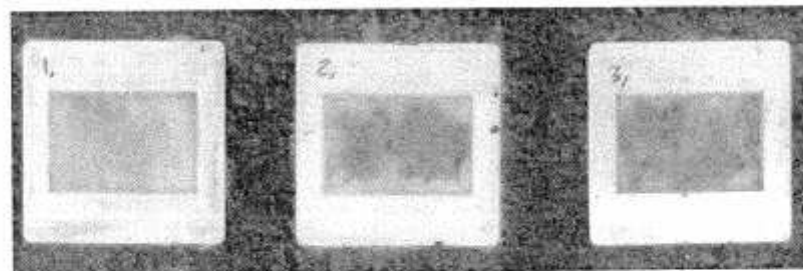


FIG. 2

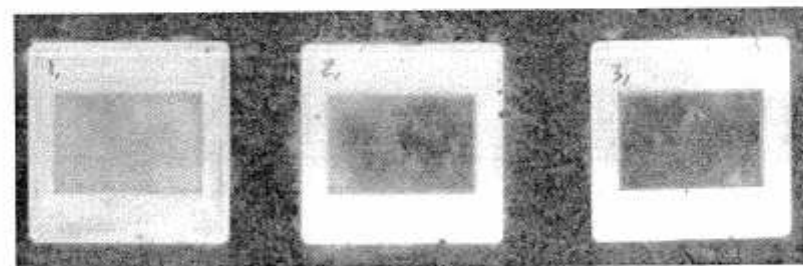


FIG. 3

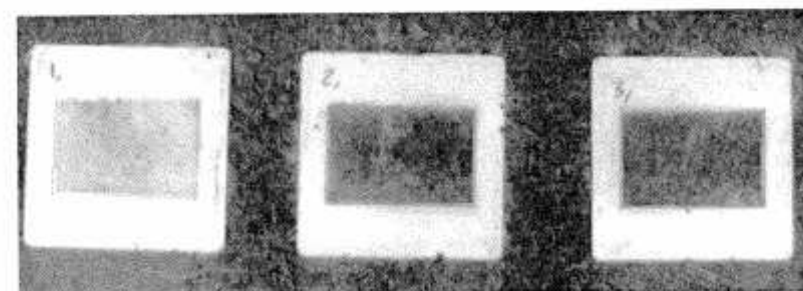


FIG. 4