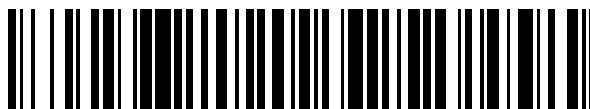


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 544**

51 Int. Cl.:

D01F 2/00 (2006.01)

C08B 37/00 (2006.01)

C08L 5/00 (2006.01)

D01F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2014** **PCT/AT2014/000072**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014** **WO2014161019**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2014** **E 14731534 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016** **EP 2981640**

54 Título: **Fibras de polisacáridos y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

05.04.2013 AT 2572013

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.06.2017

73 Titular/es:

LENZING AG (100.0%)
Werkstrasse 2
4860 Lenzing, AT

72 Inventor/es:

DÜRNBERGER, FRANZ;
REDLINGER, SIGRID;
SCHREMPF, CHRISTOPH;
RÜF, HARTMUT;
FIRGO, HEINRICH y
KRONER, GERT

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 618 544 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

Fibras de polisacáridos y procedimiento para su producción

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de fibras de polisacáridos que, como sustancia formadora de fibras, contienen una mezcla de celulosa y $\alpha(1\rightarrow3)$ glucano, así como a las fibras producidas a partir del mismo y a su uso.

Estado de la técnica

Los polisacáridos juegan un papel cada vez mayor como materiales que pueden obtenerse a partir de materias primas renovables. Uno de los polisacáridos que se presenta más a menudo es la celulosa. Fibras de algodón, que se componen casi exclusivamente de celulosa, son un ejemplo de la importancia de los polisacáridos. Pero también adquieren cada vez más importancia materiales obtenidos de otras materias primas celulósicas tales como, p. ej., fibras sintéticas celulósicas.

El nombre genérico "fibras Lyocell" fue asignado por la BISFA (The International Bureau for the Standardization of Man-made Fibers) a fibras de celulosa que se producen a partir de disoluciones en un disolvente orgánico sin la formación de un derivado.

Hasta la fecha se ha impuesto, sin embargo, sólo un procedimiento para la producción a gran escala de fibras del género Lyocell, a saber el procedimiento del aminóxido. En el caso de este procedimiento se utiliza como disolvente un aminóxido terciario, preferiblemente N-metilmorfolin-N-óxido (NMMO).

Los aminóxidos terciarios son ya conocidos desde hace tiempo como disolventes alternativos para la celulosa. A partir del documento US 2.179.181 se conoce, por ejemplo, que aminóxidos terciarios son capaces de disolver celulosa sin derivatización y que a partir de estas disoluciones se pueden producir cuerpos moldeados celulósicos tales como, p. ej., fibras. En el documento US 3.447.939 se describen aminóxidos cíclicos como disolventes para celulosa.

La forma en que se realiza este procedimiento es conocida básicamente por el experto en la materia desde hace tiempo de muchos documentos de patente y demás publicaciones. Así, entre otros, el documento EP 356 419 B1 describe la preparación de la disolución y el documento EP 584 318 B1 la hilatura de disoluciones de este tipo de celulosa en aminóxidos terciarios con contenido en agua.

La materia prima celulósica utilizada principalmente en el procedimiento de aminóxido es celulosa que se obtiene a partir de la madera. Las moléculas de celulosa presentes en la madera, al igual que también en otras fuentes de celulosa vegetales tales como lúteres de algodón, paja, etc., son de cadena muy larga, es decir, presentan un elevado grado de polimerización. Con el fin de obtener una disolución de hilatura de celulosa bien elaborable a escala técnica, el grado de polimerización de las moléculas de celulosa debe ajustarse de manera preestablecida, acortándose obligatoriamente una parte de las moléculas de los polímeros. Esto sucede en los procedimientos de producción de celulosa habituales, así como también en etapas de tratamiento previo separadas tales como blanqueo, tratamiento con ácidos o irradiación, mediante una disociación de las moléculas de celulosa originalmente largas. Junto a las cadenas más cortas con el grado de polimerización pretendido resultan en este caso, sin embargo, también además fragmentos esencialmente más cortos tales como oligómeros o incluso monómeros que a lo más tardar en la precipitación de la disolución de hilatura, permanecen en disolución en el baño de precipitación, no cooperan en la formación de las fibras y, con ello, se pierden. Las pérdidas de materias primas que se manifiestan de este modo pueden ser considerables y pueden perjudicar la rentabilidad de todo el procedimiento de aminóxido.

El documento US 7.000.000 describe fibras que están enlazadas mediante hilatura de una disolución de polisacáridos, que se componen esencialmente de unidades repetitivas de hexosa, a través de enlaces $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucosídicos. Estos polisacáridos pueden prepararse poniendo en contacto una disolución acuosa de sacarosa con GtfJ glucosiltransferasa, aislada de Streptococcus salivarius, (Simpson et al. Microbiology, vol. 41, págs., 1451-1460 (1995)). "Esencialmente" significa a este respecto que dentro de las cadenas de polisacáridos pueden manifestarse puntos defectuosos individualizados en los que se manifiestan otras configuraciones de unión. Estos polisacáridos deben designarse, para los fines de la presente invención como " $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano".

El documento US 7.000.000 da a conocer primeramente posibilidades para la preparación enzimática de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano a partir de monosacáridos. De este modo pueden prepararse polisacáridos de cadena relativamente corta sin pérdida de elementos monómeros, dado que las cadenas de polímeros están constituidas por los elementos monómeros. A diferencia de la preparación de moléculas de celulosa de cadena corta, la preparación de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano es tanto más económica cuanto más cortas sean las cadenas de polímeros, dado que entonces sólo es necesario un corto tiempo de permanencia en los reactores.

Conforme al documento US 7.000.000, el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano debe ser derivatizado, preferiblemente acetilado. El disolvente es preferiblemente un ácido orgánico, un compuesto halogenado orgánico, un alcohol fluorado o una mezcla a base de componentes de este tipo. Estos disolventes son costosos y complejos de regenerar.

Por lo tanto, se intentó emplear $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucanos en lugar de celulosa en un procedimiento de aminóxido bajo condiciones de procedimiento a escala técnica, aplicadas comercialmente. Desgraciadamente, se demostró que bajo estas condiciones, los $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucanos no se podían elaborar de manera satisfactoria para formar fibras.

Misión

- 5 La misión consistía, frente a este estado de la técnica, en proporcionar una fibra de polisacáridos así como un procedimiento para su preparación que no presenten los inconvenientes arriba mencionados. La materia prima de polisacárido debería poder ser producida de manera económica, y el procedimiento de tratamiento debería poder ser llevado a cabo de manera conocida y rentable, así como en instalaciones existentes.

Descripción de la invención

- 10 La solución del problema arriba descrito consiste en un procedimiento para la producción de una fibra Lyocell, conteniendo la disolución de hilatura aminóxido acuoso y como sustancia formadora de fibras una mezcla a base de celulosa y $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano. Una fibra de este tipo ha de designarse para los fines de la presente invención asimismo como fibra Lyocell, a pesar de que, junto a celulosa contiene, además, otro polisacárido formador de fibras, a saber, el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano.

- 15 Para los fines de la presente invención, el término "fibra" debe comprender tanto fibras cortadas con una longitud de corte definida como también filamentos sin fin. Todos los principios descritos en lo que sigue de la invención son válidos básicamente tanto para fibras cortadas como para filamentos sin fin.

- El título de fibras individuales de las fibras de acuerdo con la invención puede oscilar entre 0,1 y 10 dtex. Preferiblemente, oscila entre 0,5 y 6,5 dtex y de manera particularmente preferida entre 0,9 y 3,0 dtex. En el caso de
20 fibras cortadas, la longitud de corte oscila habitualmente entre 0,5 y 120 mm, preferiblemente entre 20 y 70 mm y de manera particularmente preferida entre 35 y 60 mm. En el caso de filamentos sin fin, el número de los filamentos individuales en el hilo de filamento oscila entre 50 y 10.000, preferiblemente entre 50 y 3.000.

- El $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano puede prepararse poniendo en contacto una disolución acuosa de sacarosa con GtfJ glucosiltransferasa aislada a partir de *Streptococcus salivarius* (Simpson et al. Microbiology, vol. 41, págs., 1451-
25 1460 (1995)).

En una forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano se compone en al menos un 90 % de unidades de hexosa y al menos el 50 % de las unidades de hexosa están enlazadas mediante enlaces $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucosídicos.

El procedimiento para la producción de las fibras de acuerdo con la invención se compone de las siguientes etapas:

- 30 1. Preparación de una disolución de hilatura que contiene aminóxido acuoso, así como en calidad de sustancia formadora de fibras, una mezcla a base de celulosa y $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano según uno de los dos métodos siguientes:

a. El $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano puede añadirse en forma de una disolución en aminóxido acuoso a la disolución de celulosa preparada según métodos conocidos.

- 35 b. El $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano puede añadirse por mezcladura ya a la celulosa antes de la puesta en contacto con aminóxido acuoso.

2. Extrusión de la disolución de hilatura a través de una tobera a lo largo de una rendija de aire en un baño de hilatura con contenido en aminóxido acuoso, lavado de las fibras regeneradas para la separación de aminóxido y secado.

- 40 La concentración de la sustancia formadora de fibras en la disolución de hilatura puede oscilar entre 5 y 20% en peso, se prefieren 8 a 15% en peso, de manera particularmente preferida 10 a 14% en peso.

- La sustancia formadora de fibras en el procedimiento de acuerdo con la invención puede contener entre 1 y 99% en peso de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano. Particularmente preferida es una proporción del $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano entre 5 y 30% en peso y de manera muy particularmente preferida una proporción del $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano entre 10 y 20% en peso. Por debajo
45 del 5% en peso, el efecto rentable de la adición de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano es demasiado bajo para aplicaciones habituales de las fibras de acuerdo con la invención; por encima del 30% pueden manifestarse en medida creciente congutlinaciones de fibras en el proceso de hilatura. Ambos límites pueden rebasarse, sin embargo, bajo condiciones particulares o bien para aplicaciones especiales de las fibras de acuerdo con la invención; también quedan abarcadas expresamente por el contenido de la presente invención fibras con una proporción de $\alpha(1\rightarrow3)$ -
50 glucano entre 1 y 5% en peso o bien entre 30 y 99% en peso. Por ejemplo, en el caso de una densidad de agujeros pequeña de la tobera de hilatura, es decir una gran distancia entre los filamentos individuales en la rendija de aire, el riesgo de congutlinaciones es esencialmente menor.

El grado de polimerización del $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano empleado en el procedimiento de acuerdo con la invención, expresado como media ponderal DP_w , puede oscilar entre 200 y 2000; se prefieren valores entre 500 y 1000. El aminóxido es preferiblemente N-metilmorfolin-N-óxido.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se prefieren, además, los siguientes parámetros de procedimiento.

- 5 Temperatura de extrusión de la disolución de hilatura a partir de las toberas, entre 90 y 135°C, en particular entre 120 y 130°C; expulsión de las toberas de hilatura, en función del título de fibras individuales pretendido entre 0,01 y 0,2 g/agujero*min, preferiblemente entre 0,02 y 0,1 g/agujero*min; longitud de la rendija de aire, entre 7 y 70 mm, en particular entre 20 y 35 mm; concentración de NMMO en el baño de hilatura acuoso, entre 0 y 35% en peso, en particular entre 0 y 25% en peso.

- 10 Objeto de la presente invención es también una fibra Lyocell que contiene celulosa y $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano.

Conforme a la invención, la sustancia formadora de fibras de las fibras de acuerdo con la invención puede contener entre 1 y 99% en peso de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano. Particularmente preferida es una proporción del $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano entre 5 y 30% en peso y de manera muy particularmente preferida una proporción del $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano entre 10 y 20% en peso. Por debajo del 5% en peso, el efecto rentable de la adición de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano es demasiado bajo para aplicaciones habituales; por encima del 30% pueden manifestarse en medida creciente congutlinaciones de fibras. Ambos límites pueden rebasarse, sin embargo, en casos particulares o bien para aplicaciones especiales de las fibras de acuerdo con la invención; también quedan abarcadas expresamente por el contenido de la presente invención fibras con una proporción de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano entre 1 y 5% en peso o bien entre 30 y 99% en peso.

- 15 En una forma de realización preferida, el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano de las fibras Lyocell de acuerdo con la invención se compone en al menos un 90% de unidades de hexosa y al menos el 50% de las unidades de hexosa están enlazadas mediante enlaces $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucosídicos.

Asimismo objeto de la presente invención es el uso de las fibras de acuerdo con la invención para la preparación de productos textiles tales como hilos, tejidos, géneros de punto o géneros de malla.

- 25 Sorprendentemente, se encontró que las fibras de acuerdo con la invención - todavía mejor como fibras Lyocell usuales en el comercio sin $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano - son muy bien adecuadas para producir, a partir del tratamiento de fibras Lyocell, materiales textiles con efecto de piel de melocotón mediante métodos de tratamiento que son básicamente conocidos por el experto en la materia, por ejemplo de Schmidt M., Lenzinger Berichte 9 (1994), págs. 95 - 97. Esta idoneidad se basa en la elevada tendencia a la fibrilación de las fibras de acuerdo con la invención.

- 30 Con el fin de retirar fibrillas de la superficie de las fibras, que se manifiestan en diferentes etapas de tratamiento de la cadena textil, se aplica a menudo una denominada etapa de pulido mecánica ("mechanical polishing") o también una etapa de pulido enzimática ("Bio-Polishing"; véase, p. ej., Schmidt M., Lenzinger Berichte 9 (1994), págs. 95 - 97). Las fibras de acuerdo con la invención se adecuan básicamente muy bien para uso en un procedimiento de fabricación de materiales textiles en el que se aplica una etapa de pulido mecánica o enzimática de este tipo. Un uso de este tipo de las fibras de acuerdo con la invención es, por lo tanto, asimismo objeto de la presente invención.
- 35 Estructuras planas (materiales textiles) coloreadas, producidas a partir de las fibras de acuerdo con la invención, presentan, además, un roce al blanqueo mejorado y muestran, después del lavado, un menor engrisamiento y menor formación de bolitas.

- Las fibras de acuerdo con la invención se adecuan particularmente bien para todos los productos que se pueden producir en el procedimiento de tendido en seco o en húmedo. A ellos pertenecen, por ejemplo, todas las aplicaciones en papel y materiales de velo, los denominados productos no tejidos. Mediante, una fuerte sollicitación mecánica de las fibras, de acuerdo con la invención, dispersadas en un líquido, tal como, por ejemplo, agua, se puede provocar asimismo la fibrilación. Aparatos adecuados son, por ejemplo, los refinadores empleados en la industria papelera. Las fibras de acuerdo con la invención forman, con respecto a fibras Lyocell a base de 100% de celulosa, fibrillas más gruesas, con lo cual estas fibras fibriladas se adecuan particularmente bien para las
- 40 aplicaciones de materiales no tejidos arriba mencionadas.
- 45

- Además, las fibras de acuerdo con la invención se adecuan muy bien para todas las aplicaciones en las que se emplean en forma fuertemente acortada para el tratamiento superficial de otros cuerpos moldeados o superficies. A ellos pertenecen, entre otros, revestimientos de superficies y flocados. Las fibras de acuerdo con la invención se producen para ello en una longitud de 10 hasta aprox. 500 μm , por ejemplo mediante corte o molienda en un molino de corte.
- 50

En lo que sigue se describe la invención con ayuda de ejemplos. Sin embargo, la invención no está limitada expresamente a estos ejemplos, sino que también abarca todas las otras formas de realización que se basan en el mismo concepto inventivo.

Ejemplos

- 55 El grado de polimerización de los $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucanos se determinó mediante GPC en DMAc/LiCl. En lo que sigue se indica siempre la media ponderal del grado de polimerización (DP_w).

5 Disposiciones de hilatura con en cada caso 13% en peso de sólidos (celulosa + $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano / 77% en peso de N-metil-morfolin-N-óxido / 10% en peso de agua se hilaron a partir de una tobera a través de una rendija de aire (longitud 30 mm) en agua. En la rendija de aire se insufló aire seco (es decir, humedad = 0% de h. r.) a la temperatura ambiente. La expulsión de la tobera de hilatura ascendió a 0,05 g/agujero*min. Como materia prima celulósica se empleó una celulosa Saiccor con una viscosidad SCAN de 450 ml/g. Se utilizaron $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucanos con dos grados de polimerización diferentes. Las cantidades de glucano se refieren a la proporción del $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano en la sustancia formadora de fibras.

Las propiedades de las fibras obtenidas se indican en la Tabla 1:

Tabla 1

Ejemplo	Aditivo	Cantidad de glucano %	Título dtex	FFk cN/tex	FDk %	FFn cN/tex	FDn %
1 Ejemplo Comparativo	sin	-	1,58	34,2	10,1	27,0	11,9
2	Glucano DP _w 1000	5	1,58	34,5	11,2	26,4	14,7
3	Glucano DP _w 1000	10	1,59	31,8	10,7	20,9	14,7
4	Glucano DP _w 1000	20	1,61	27,4	9,2	16,3	9,2
5	Glucano DP _w 800	20	1,65	25,4	9,6	18,6	10,7

En este caso, significan:

FFk resistencia de la fibra condicionada

FDk alargamiento de la fibra condicionado

FFn resistencia de la fibra húmedo

FDn alargamiento de la fibra húmedo

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de una fibra Lyocell, caracterizado por que la disolución de hilatura contiene aminóxido acuoso y como sustancia formadora de fibras una mezcla a base de celulosa y $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sustancia formadora de fibras contiene entre 1 y 99% en peso, preferiblemente entre 5 y 30% en peso de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el aminóxido es N-metilmorfolin-N-óxido.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano se compone en al menos un 90% de unidades de hexosa y al menos el 50% de las unidades de hexosa están enlazadas mediante enlaces $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucosídicos.
- 10 5. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, en el que la fibra es una fibra cortada o filamento sin fin.
6. Fibra Lyocell, caracterizada por que contiene celulosa y $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano.
7. Fibra Lyocell según la reivindicación 6, en donde la sustancia formadora de fibras contiene entre 1 y 99% en peso, preferiblemente entre 5 y 30% en peso de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano.
- 15 8. Fibra Lyocell según la reivindicación 6, en donde el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano se compone en al menos un 90% de unidades de hexosa y al menos el 50% de las unidades de hexosa están enlazadas mediante enlaces $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucosídicos.
9. Fibra según las reivindicaciones precedentes, en donde la fibra es una fibra cortada o filamento sin fin.
10. Uso de la fibra según la reivindicación 6, para la preparación de productos textiles tales como hilos, tejidos, géneros de punto o géneros de malla.
- 20 11. Uso de la fibra según la reivindicación 6, para la producción de materiales textiles con efecto piel de melocotón.
12. Uso de la fibra según la reivindicación 6, en un procedimiento de producción de materiales textiles, en que se aplica una etapa de pulido mecánica o enzimática.
13. Uso de la fibra según la reivindicación 6, para la producción de materiales de velo.
14. Uso de la fibra según la reivindicación 6, para la producción de papel.
- 25 15. Uso según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la fibra es una fibra cortada o filamento sin fin.