

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 691**

51 Int. Cl.:

**D06M 11/71** (2006.01)  
**D06M 11/76** (2006.01)  
**D06M 11/82** (2006.01)  
**D06M 13/184** (2006.01)  
**D06M 13/358** (2006.01)  
**D06M 13/432** (2006.01)  
**D06M 101/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2009 PCT/AT2009/000242**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2009 WO09155624**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2009 E 09768599 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017 EP 2294259**

54 Título: **Fibra de celulosa y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:

**27.06.2008 AT 10302008**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**07.12.2017**

73 Titular/es:

**LENZING AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
Werkstrasse 2  
4860 Lenzing, AT**

72 Inventor/es:

**FUCHS, HEIDRUN y  
DOBSON, PETER**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 645 691 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

Fibra de celulosa y procedimiento para su fabricación

5 La invención se refiere a una fibra de celulosa del género Lyocell, así como a un procedimiento para su fabricación.

En las últimas décadas se han acometido esfuerzos intensos para proporcionar procedimientos alternativos, más respetuosos con el medio ambiente debido a los problemas medioambientales del conocido procedimiento de viscosa para la producción de fibras celulósicas. Como una posibilidad especialmente interesante ha cristalizado en los últimos años, disolver celulosa en un disolvente orgánico sin la formación de un derivado y extruir cuerpos moldeados de esta solución. A las fibras hiladas de tales soluciones, se les ha asignado el nombre genérico Lyocell por la BISFA (La Agencia Internacional para la Estandarización de Fibras Artificiales), en donde mediante disolvente orgánico se entiende una mezcla de una sustancia química orgánica y agua.

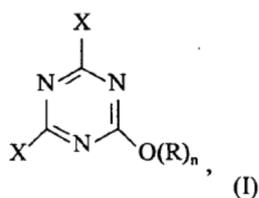
15 Además, tales fibras también se conocen con el término "fibras hiladas de disolvente".

Se ha hecho aparente que como disolvente orgánico en particular una mezcla de un óxido de amina terciaria y agua es excelentemente adecuada para la producción de fibras de Lyocell y otros cuerpos moldeados, respectivamente. Como óxido de amina se usa principalmente N-óxido de N-metil-morfolina (NMMO). Otros óxidos de amina adecuados se divulgan en el documento EP-A 553 070. Se divulgan procedimientos para la producción de cuerpos moldeados celulósicos a partir de una solución de celulosa en una mezcla de NMMO y agua, por ejemplo, en el documento US-PS 4.246.221 o en el documento PCT-WO 93/19230. Para ello, la solución de celulosa se extruye de una hilera, se estira en un hueco de aire y se precipita de la solución en un baño de precipitación acuoso. Este procedimiento se denomina en lo siguiente "procedimiento de óxido de amina" o "procedimiento de Lyocell", en donde con la abreviatura "NMMO" en lo siguiente se quiere decir todos los óxidos de amina terciaria que pueden disolver celulosa. El procesamiento de fibras de Lyocell inmediatamente después del hilado se describe, por ejemplo, en los documentos WO 92/14871 y WO 00/18991. Las fibras producidas según el procedimiento de óxido de amina se caracterizan por una alta tenacidad de fibra en estados tanto acondicionado como húmedo, un alto módulo húmedo y una alta resistencia a bucles.

Además, se sabe que las fibras de Lyocell muestran una cierta tendencia a la fibrilación. Contra esta propiedad ya se han sugerido numerosas medidas, en donde el tratamiento de la fibra de Lyocell con un agente de entrecruzamiento constituye un enfoque comercialmente significativo.

35 Se describen agentes de entrecruzamiento adecuados, por ejemplo, en los documentos EP 0 538 977, WO 97/49856 y WO 99/19555. Otros agentes de entrecruzamiento se conocen, por ejemplo, de los documentos WO 94/09191 y WO 95/28516.

40 Un agente de entrecruzamiento particularmente preferido es una sustancia de fórmula (I)



en donde, X representa halógeno, R=H o un resto iónico y n=0 o 1, o una sal de dicho compuesto, respectivamente.

45 Las fibras de Lyocell tratadas con dichos agentes de entrecruzamiento están mejor protegidas contra la fibrilación que las fibras de Lyocell sin tratar. Una medida para la protección de la fibrilación es la resistencia a la abrasión húmeda (RAH) de las fibras.

No obstante, también puede haber problemas con las fibras de Lyocell tratadas con agente de entrecruzamiento debido a frisado y fibrilación debido a la insuficiente protección contra la fibrilación, en particular en procesamiento adicional en hilos y telas.

55 Como asimismo se ha encontrado, la protección contra la fibrilación disminuye durante el almacenamiento con el tiempo. Se asume que esto, en muchos casos, se debe a una hidrólisis lenta, pero continua de los enlaces del agente de entrecruzamiento. El nivel de esta hidrólisis del agente de entrecruzamiento y, por tanto, la disminución de la protección contra la fibrilación, puede ser muy diferente, dependiendo de cuánto tiempo y en qué condiciones climáticas se almacena la fibra de celulosa.

La presente invención tiene por objeto proporcionar una fibra de celulosa del género Lyocell, en la que la protección contra la fibrilación producida por el tratamiento con un agente de entrecruzamiento se mantiene durante un periodo de tiempo más largo que en fibras de Lyocell convencionales.

5 Este objeto se logra mediante una fibra de celulosa del género Lyocell, que se trata con un agente de entrecruzamiento, en donde el agente de entrecruzamiento en la fibra induce una protección contra la fibrilación y muestra las siguientes propiedades:

- 10 - la protección contra la fibrilación inducida por el agente de entrecruzamiento varía si la fibra se almacena en un intervalo de pH de 4,0 a 10,0, en particular bajo la influencia de humedad y/o calor;
- dentro del intervalo de pH de 4,0 a 10,0 existe un valor óptimo en el que la estabilidad de la protección contra la fibrilación inducida por el agente de entrecruzamiento durante el almacenamiento es máxima,
- existe un intervalo adecuado alrededor del valor óptimo en el que la estabilidad disminuye un máximo del 20%, frente a la estabilidad al valor óptimo
- 15 - el intervalo adecuado está limitado, dentro del intervalo de pH a 4,0 a 10,0 por al menos un valor límite, en el que la estabilidad disminuye un 20% frente a la estabilidad a largo plazo en el valor óptimo, y con una disminución adicional que se produce por encima o por debajo del mismo, respectivamente
- el agente de entrecruzamiento tiene el potencial de cambiar el valor de pH.

20 La fibra según la invención se caracteriza en que la fibra contiene una sustancia tamponante en el intervalo adecuado y muestra una capacidad tampón en el intervalo adecuado de al menos 12 mmol/kg de fibra, preferiblemente de 15 a 70 mmol/kg de fibra.

Para los fines de la presente invención significan:

25 “Protección contra la fibrilación” – la fibra tratada con el agente de entrecruzamiento tiene una mayor resistencia contra la fibrilación que una fibra sin tratar. Esto se establece mediante el ensayo sobre resistencia a la abrasión húmeda descrito en el documento WO 99/19555.

30 “La protección contra la fibrilación inducida por el agente de entrecruzamiento cambia al almacenar la fibra en un intervalo de pH de 4,0 a 10,0” – al almacenar la fibra tratada con el agente de entrecruzamiento se produce un cambio de la protección contra la fibrilación, por ejemplo, mediante la influencia de calor y humedad, en particular vapor. Esto se puede establecer por medio del ensayo descrito posteriormente de la resistencia a la abrasión húmeda de fibras almacenadas durante un determinado periodo de tiempo a diferentes valores de pH – mantenido constante con tampones. Para ello se determina, en cada caso, el periodo de tiempo hasta que la resistencia a la abrasión húmeda ha disminuido el 30% respecto al valor inicial.

35 “Dentro del intervalo de pH de 4,0 a 10,0 existe un valor óptimo” – este es el caso en que, en un cierto intervalo de pH dentro del intervalo de 4,0 a 10,00 durante el almacenamiento de la fibra tratada con el agente de entrecruzamiento se produce una caída menor de la protección contra la fibrilación que a otros valores de pH. Por tanto, debe existir al menos un valor de pH dentro del intervalo de pH a 4,0 a 10,0 en el que la estabilidad de la protección contra la fibrilación inducida por el agente de entrecruzamiento durante el almacenamiento es máxima, es decir, en el que el periodo de tiempo, hasta que la resistencia a la abrasión húmeda frente al valor inicial ha disminuido el 30% es el más largo. Este valor se denominará en lo siguiente “valor óptimo”. Puesto que en algunos casos se puede observar un óptimo constante de la estabilidad de la protección contra la fibrilación solo en un punto también en un cierto intervalo de pH (por ejemplo, un intervalo de 0,5 a 1 unidad de pH), el término “valor óptimo” también comprende tal intervalo de pH.

40 “Alrededor del valor óptimo existe un intervalo adecuado” – debe existir alrededor del valor óptimo un intervalo en el que la estabilidad frente a la estabilidad al valor óptimo disminuye. En lo siguiente se denomina “intervalo adecuado” a cada intervalo en que la estabilidad frente a la estabilidad al valor óptimo disminuye un máximo del 20%.

45 “El intervalo adecuado está limitado dentro del intervalo de pH de 4,0 a 10,0 al menos por un valor límite” – esto significa que el intervalo adecuado al menos hacia una dirección (es decir, hacia un valor de pH más ácido o hacia más alcalino) está limitado por un valor de pH, en el que el periodo de tiempo hasta que se alcanza una disminución del 30% de la resistencia a la abrasión húmeda se ha reducido en el 80% del periodo de tiempo (máximo) en el “valor óptimo”. Este valor se denominará en lo siguiente “valor límite”.

50 “El agente de entrecruzamiento tiene un potencial de cambiar el valor de pH” – este criterio significa que el agente de entrecruzamiento mismo en el curso del almacenamiento, por ejemplo, mediante la influencia de humedad o calor, o por reacción con la fibra, sea por separación de las fibras o por una reacción adicional de grupos reactivos aún no unidos o libres, respectivamente, puede influir en el valor de pH de las fibras. Esto se determina observando el desarrollo del valor de pH de la fibra de una fibra tratada con el respectivo agente de entrecruzamiento (véase posteriormente).

55 El valor de pH de la fibra se establece según el método indicado posteriormente.

La capacidad de tampón de una fibra se establece asimismo según una prueba descrita posteriormente.

5 El término "contiene" comprende para el fin de la presente invención también un depósito de la sustancia tamponante en la superficie de la fibra.

Si el agente de entrecruzamiento cumple los criterios anteriormente mencionados, es decir

10 a) cambia la protección contra la fibrilación durante el almacenamiento de la fibra tratada con el agente de entrecruzamiento en un intervalo de pH de 4,0 a 10,0, en particular bajo la influencia de humedad y/o calor,

b1) existe dentro del intervalo de pH de 4,0 a 10,0 un valor óptimo, en el que la estabilidad de la protección contra la fibrilación inducida por el agente de entrecruzamiento durante el almacenamiento es máxima,

15 b2) existe alrededor del valor óptimo un intervalo adecuado, en el que la estabilidad disminuye un máximo del 20% frente a la estabilidad al valor óptimo,

20 b3) el intervalo adecuado está limitado dentro del intervalo de pH de 4,0 a 10,0 por al menos un valor límite, en el que la estabilidad disminuye en el 20% frente a la estabilidad a largo plazo al valor óptimo, y

c) el agente de entrecruzamiento tiene el potencial de cambiar el valor de pH,

25 se ha mostrado que mediante la adición de sustancias tamponantes, que tamponan en el intervalo de pH adecuado específico para el respectivo agente de entrecruzamiento, el valor de pH de la fibra se mantiene en este intervalo adecuado y, por tanto, también se puede impedir una reducción de la protección contra la fibrilación en el curso del almacenamiento.

30 Como se ha mostrado en estudios extensos, la velocidad de la rotura de los enlaces del agente de entrecruzamiento mencionados depende en particular de los siguientes 3 parámetros:

- 1) temperatura
- 2) humedad
- 3) pH de la fibra.

35 Mientras que solo se puede ejercer poca influencia sobre los parámetros 1) y 2), se ha mostrado que el valor de pH de la fibra puede tener una influencia decisiva sobre la velocidad de la hidrólisis del agente de entrecruzamiento. Se ha encontrado que, dependiendo de los agentes de entrecruzamiento usados, hay un intervalo de pH en el que el entrecruzamiento de fibras de Lyocell tiene la mayor estabilidad.

40 Dependiendo del control del procedimiento, por ejemplo, tipo de acabados aplicados, las fibras de Lyocell entrecruzadas pueden en efecto mostrar un valor de pH inicial durante la fabricación que está en un intervalo que, en cada caso, es óptimo para el respectivo agente de entrecruzamiento usado. Sin embargo, se ha encontrado ahora que, dependiendo del control del procedimiento y del tipo de agente de entrecruzamiento usado, las fibras pueden contener una porción más o menos grande de moléculas de entrecruzador que han reaccionado parcialmente que contienen, por ejemplo, restos formadores de ácido (por ejemplo, restos de cloro). Estos restos reactivos pueden completar sus reacciones durante etapas de procesamiento adicionales, por ejemplo, en el secador, al volverse a humedecer, tratar con vapor, pero también durante el almacenamiento. Como resultado, cambiará el valor de pH de la fibra. El cambio del valor de pH lejos del intervalo de pH óptimo producirá, a su vez, una aceleración de la hidrólisis del entrecruzador.

50 La presente invención se desarrolla ahora desde este conocimiento no sabido previamente usando una sustancia en el intervalo óptimo para el respectivo entrecruzador, que tiene un efecto tamponante en ese intervalo para mantener el valor de pH de la fibra.

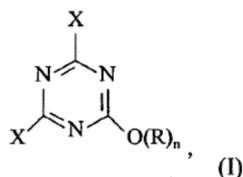
55 Mediante ello se logra que la protección contra la fibrilación se mantenga también durante el almacenamiento de la fibra durante un periodo de tiempo más largo.

Preferiblemente, la fibra según la invención muestra un valor de pH en el intervalo adecuado.

60 Preferiblemente, al menos una de las sustancias tamponantes usadas también muestra un valor de  $pK_a$  en el intervalo adecuado. Sin embargo, también son adecuadas sustancias que muestran un valor de  $pK_a$  ligeramente fuera del intervalo óptimo, por ejemplo, en el intervalo de, en cada caso, hasta 1 unidad de pH, preferiblemente hasta 0,5 unidades de pH, por encima o por debajo, respectivamente, del "valor límite", siempre que el efecto tamponante vaya hacia esos valores de pH en los que se produce un deterioro en la estabilidad de almacenamiento del comportamiento de fibrilación.

65

Un agente de entrecruzamiento que cumple los criterios anteriores a) a c) y en particular se usa preferiblemente es una sustancia de fórmula (I)



5 en donde, X representa halógeno, R=H o un resto iónico y n=0 o 1, o es una sal de dicho compuesto, respectivamente. El uso de este agente de entrecruzamiento para el tratamiento de fibras de Lyocell se conoce del documento WO 99/19555. Particularmente preferida es la sal sódica de 2,4-dicloro-6-hidroxi-1.3.5-triazina.

10 Se ha mostrado que agentes de entrecruzamiento de este grupo cumplen el criterio a) anterior, es decir, durante el almacenamiento de la fibra tratada con el agente de entrecruzamiento en un intervalo de pH de 4,0 a 10,0, en particular bajo la influencia de humedad y/o calor, varían la protección contra la fibrilación.

15 Además, estos agentes de entrecruzamiento muestran, en particular la sal sódica de 2,4-dicloro-6-hidroxi-1.3.5-triazina, un "valor óptimo" (o, respectivamente, en este caso, un intervalo óptimo) a un valor de pH en el intervalo de 9 a 9,5 (criterio b1)), en el que la estabilidad de la protección contra la fibrilación durante el almacenamiento es la máxima. Además, estos agentes de entrecruzamiento muestran, en particular la sal sódica de 2,4-dicloro-6-hidroxi-1.3.5-triazina, un "valor límite" (según la definición anterior) a un valor de pH de 8,5 (criterio b2)). Por debajo de dicho valor límite cae la protección contra la fibrilación durante el almacenamiento de la fibra claramente más rápido que por encima de dicho valor. Por tanto, existe un intervalo "adecuado" según la definición anterior (criterio b3)). Además, la sal sódica de 2,4-dicloro-6-hidroxi-1.3.5-triazina muestra un valor límite adicional a un valor de pH de 10,5, por encima del cual la protección contra la fibrilación de nuevo disminuye claramente más rápido. Sin embargo, un almacenamiento de fibras de celulosa a un valor de pH por encima de 10,5 no es realista, de modo que el uso de sustancias tamponantes en este intervalo no es necesario.

25 Por último, los agentes de entrecruzamiento de este grupo también tienen un potencial de cambiar el valor de pH (criterio c), que se debe, aparentemente, a la liberación y la reacción adicional, respectivamente, de los grupos halógenos contenidos.

30 Una fibra tratada con este agente de entrecruzamiento debe mostrar, por tanto, preferiblemente un valor de pH en el intervalo de 8,5 a 10,5.

Las sustancias tamponantes usadas en esta forma de realización preferida muestran ventajosamente un valor de pKa en el intervalo de 8,0 a 11,0.

35 Como sustancias tamponantes son adecuadas en particular sustancias del grupo que consiste en bórax; carbonatos o bicarbonatos de iones de metales alcalinos (por ejemplo, iones Li, Na, K, amonio o cationes derivados de aminas sustituidas (por ejemplo, mono-, di-, trimetil-amonio o mono- di- trietil-amonio); fosfatos, hidrogenofosfatos o dihidrogenofosfatos de iones de metales alcalinos, amonio o cationes derivados de aminas sustituidas; amoniaco, aminas sustituidas (por ejemplo, mono-, di, trimetilamina o mono- di, trietilamina); guanidina o sales de guanidinio; y mezclas de los mismos, así como mezclas con ácidos carboxílicos y sus sales.

45 En particular bórax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ) y el sistema hidrogenocarbonato/carbonato, así como mezclas de los mismos, así como mezclas de bórax y tampón fosfato son un sistema tamponante inorgánico adecuado. También se puede usar una mezcla de tampón carbonato y fosfato. En particular preferiblemente se usa bórax como sustancia tamponante.

Bórax tampona en ambas direcciones de pH y de esta manera también previene valores de pH de fibra que son parcialmente demasiado altos, ya que neutraliza posibles regiones con alto contenido alcalino.

50 El uso de bórax parece particularmente conveniente en un intervalo de pH de 8,8-9,7, en donde un valor de pH que se desvía del pKa (=9,2-9,3) de bórax se puede ajustar mediante la adición de ácidos o soluciones alcalinas habituales.

55 Ventajosamente, sin embargo, se mantiene un valor de pH alrededor del valor de pKa. Sin embargo, en lugar de bórax solo, también se puede usar bórax junto con otros sistemas tampón (hidrogenocarbonato/carbonato y/o tampón fosfato).

60 Según la invención, bórax se añade a la fibra en cantidades del 0,05% hasta el 1,4% de bórax respecto a la celulosa, preferiblemente del 0,3-0,6%, en donde la aplicación se puede producir junto con la aplicación de un

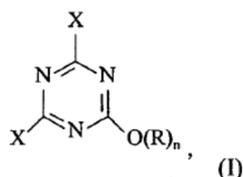
acabado. Preferiblemente, se añade bórax como un sólido a través de una unidad de dosificación de sólidos, ya que no debe diluir el acabado. Sin embargo, bórax también se puede añadir como solución acuosa cuando se deposita el acabado.

5 La concentración de bórax en la fibra está preferiblemente en al menos 1525 mg de bórax por kg de fibra. Esto es equivalente a un contenido de al menos 173 mg/kg de boro en la fibra. En particular, son adecuadas concentraciones de 2860 mg a 14000 mg de bórax por kg de fibra. Esto equivale a un contenido de 324 a 1600 mg/kg de boro en la fibra.

10 También como sustancia tamponante es adecuado el sistema tampón hidrogenocarbonato de sodio/carbonato de sodio, y particularmente en concentraciones de al menos 848 mg por kilo de fibra (calculado como carbonato de sodio). Especialmente preferido es un intervalo de concentración de 1580 mg a 7420 mg por kilo de fibra (calculado como carbonato de sodio).

15 La fibra de celulosa según la invención muestra además preferiblemente una humedad de fibra del 8-10%. Con mayores contenidos en humedad, el tamponamiento como se proporciona según la invención es tanto más importante.

20 La invención se refiere a una fibra de celulosa del género Lyocell, que se trata con un agente de entrecruzamiento de fórmula (I)



25 en donde, X representa halógeno, R=H o un resto iónico y n=0 o 1, o es una sal de dicho compuesto, respectivamente, preferiblemente con la sal sódica de 2,4-dicloro-6-hidroxi-1.3.5-triazina, que muestra las propiedades mencionadas en la reivindicación 1, y caracterizada en que la fibra contiene una sustancia tamponante contra la acción de un ácido en el intervalo de pH de 7,5 a 11,0, preferiblemente de 8,5 a 10,5 y en este intervalo de pH muestra una capacidad tamponante de al menos 12 mmol/kg de fibra, preferiblemente de 15 a 70 mmol/kg de fibra.

30 Preferiblemente esta forma de realización de la fibra de celulosa según la invención contiene los tampones concretos ya mencionados anteriormente y en las cantidades mencionadas allí.

35 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una bala de fibras de celulosa, que contiene las fibras de Lyocell según la invención.

40 Se sabe que las fibras de Lyocell como también otras fibras artificiales se comprimen a balas después de su fabricación y de esta forma se envían a los compradores (por ejemplo, productores de hilos). Por tanto, el almacenamiento de las fibras se produce tanto por el productor (antes del envío) como por el comprador (antes de procesamiento adicional) en forma de balas. Para mantener la protección contra la fibrilación durante dicho almacenamiento, por tanto, es particularmente adecuado si las balas contienen fibras de Lyocell según la invención que se han estabilizado mediante la presencia de una sustancia tamponante. En particular, la bala puede esencialmente consistir en fibras según la invención por completo. Mediante "esencialmente" se debe entender que pueden estar contenidas mezclas minoritarias de otras fibras (por ejemplo, fibras marcadoras para una mejor identificación del producto).

45 También artículos textiles como hilos, telas, tejidos tricotados, mallas y tejidos de ganchillo se almacenan, por lo cual se puede producir una reducción en la protección contra la fibrilación. Por tanto, la presente invención se refiere también a tales artículos textiles como hilos, telas, tejidos tricotados, mallas y tejidos de ganchillo que contienen las fibras de Lyocell según la invención. En particular, la invención se refiere a tales artículos textiles que no se han sometido aún a un procedimiento húmedo (por ejemplo, una coloración reactiva), ya que, en los procedimientos húmedos convencionales de fibras celulósicas en la cadena textil, la mayor parte de grupos aun reactivos del entrecruzador completan su reacción según lo esperado, que es la razón por la que después no (o apenas) existe capacidad de cambiar el pH, que necesitaría tamponación según la invención.

50 Para la producción de la fibra según la invención sirve un procedimiento que comprende la etapa de aplicar una sustancia tamponante en un intervalo adecuado sobre una fibra de celulosa del género Lyocell.

60 Para ello, la aplicación de la sustancia tamponante se produce preferiblemente en el curso del procedimiento de producción de la fibra de celulosa, antes de la compresión a una bala. En particular, la aplicación se debe producir

bien durante o después del procedimiento húmedo final previsto para el tratamiento de la fibra. Es decir, si después de la aplicación de las sustancias tamponantes se produce otra etapa húmeda, éstas se eliminarían por lavado de la fibra otra vez.

- 5 Por ejemplo, la sustancia tamponante se puede aplicar a la fibra en la última etapa del procedimiento, antes del secado junto con el baño de acabado.

Alternativamente, la sustancia tamponante se puede aplicar en un procedimiento de recubrimiento inmediatamente antes del tratamiento de la fibra con el baño de acabado.

- 10 Asimismo, es posible aplicar la sustancia tamponante a la fibra inmediatamente antes, durante o al final del procedimiento de secado, antes de la compresión de las fibras en balas.

- 15 En todas las variantes la sustancia tamponante se puede aplicar en forma líquida o rociar como aerosol sobre la fibra, aplicar a través de un labio de contacto o mezclar en la fibra en forma de polvo fino en estado sólido.

- 20 Cuando se usan agentes entrecruzadores de fórmula (I) la adición de sistemas tamponantes alcalinos como bórax, por ejemplo, en el baño de acabado, tuvo en todos los casos estudiados un efecto estabilizador marcado sobre el entrecruzamiento de fibras de Lyocell. Se puede asumir de ello que la adición de bórax en el acabado, aproximadamente duplica el periodo en que la fibra de Lyocell entrecruzada se puede usar sin limitaciones de la protección contra la fibrilación, en comparación con una fibra no tamponada, dependiendo de la cantidad y contenido de un entrecruzador que ha reaccionado parcialmente. Por tanto, la consistencia de la calidad de fibras de Lyocell entrecruzadas se puede asegurar durante un periodo de tiempo esencialmente más largo.

## 25 Ejemplos

### Métodos de medida:

#### Métodos de medida para la determinación del valor de pH de fibras:

- 30 En este método las fibras se tratan con agua desmineralizada (DE). Posteriormente, se mide el valor de pH del agua.

- 35 Se pesan 3 g (+/- 0,01 g) de fibra seca (secada al aire) en la balanza de análisis en un tarro de muestras de 100 ml. A continuación, las fibras se mezclan con 30 ml de agua DM y se tratan una hora a temperatura ambiente, en donde aproximadamente cada 15 min se agitan exhaustivamente. Posteriormente, se separan las fibras del extracto con ayuda de una varilla de vidrio y se determina el valor de pH del extracto con un pH-metro (Fa. Knick).

- 40 Determinación del comportamiento de estabilidad de la protección contra la fibrilación durante el almacenamiento, la sensibilidad dependiente del pH del enlace entrecruzador, así como los intervalos de pH adecuados para la estabilidad a largo plazo del enlace del entrecruzador (criterios a) y b1) a b3):

#### Principio:

- 45 Se producen soluciones tampón con una concentración de las sustancias tamponantes de al menos 0,1 mol/l y un pKa del sistema tampón que no debe desviar del valor de pH ajustado en más de 0,8 unidades de pH, a partir de sistemas tampón que conoce el experto en la materia (por ejemplo, acetato, citrato, fosfato, bicarbonato, carbonato, bórax) en intervalos de pH de 4,0 a 10,0 en gradaciones de 0,5 unidades de pH.

- 50 Variante 1) Empapado en licor

- 55 En primer lugar, se determina la protección contra la fibrilación de la fibra inicial tratada con agente de entrecruzamiento que se va a examinar por medio de la resistencia a la abrasión húmeda (ensayo según el documento WO 99/19555) en al menos 3 determinaciones paralelas. El valor para la resistencia a la abrasión húmeda ("RAH") se da en  $x R/dtex$  (revoluciones/dtex), en donde x debe mostrar un valor >450 para una buena protección contra la fibrilación.

- 60 Después de ello, las fibras se colocan en cada uno de los sistemas de tampón anteriormente mencionados en el intervalo de pH de 4,0 a 10,0 en una proporción de licor 1:10, y se mantienen en este líquido en un recipiente cerrado a 50°C.

- 65 Se toma una muestra de fibra de cada uno de los recipientes de tampón en intervalos de 2 días durante un periodo de tiempo de 25 días, estas se enjuagan con agua DM para eliminar la solución tampón, se secan con cuidado a 60°C durante 5 horas en una secadora de laboratorio y se determina la RAH.

Al final del almacenamiento de 25 días se representa para cada sistema tampón el valor obtenido de la RAH frente al tiempo.

5 Si al menos uno de los grupos de curvas así obtenidos muestra una clara tendencia descendente con una pérdida del valor de abrasión de al menos el 30% del principio al final, se cumple el criterio a), es decir, se trata de un sistema entrecruzador sensible a hidrólisis.

10 Cuando se ha determinado la existencia del criterio a), se comparan las inclinaciones de las curvas a diferentes valores de pH y, en particular, el periodo de tiempo hasta que se alcanza una disminución del 30% en la RAH. El "valor óptimo" es el valor de pH en el que el periodo de tiempo hasta que se alcanza una disminución del 30% en la RAH frente al valor inicial es el más largo (criterio b1)). El intervalo alrededor del "valor óptimo" en el que el periodo de tiempo hasta que se alcanza una disminución del 30% en la RAH se ha acortado en menos del 20% frente al periodo de tiempo máximo, es el "intervalo adecuado" (criterio b2)), dentro del cual la fibra se debe tamponar según la invención. El valor de pH en el que el periodo de tiempo hasta que se alcanza una disminución del 30% se ha acortado el 80% frente al periodo de tiempo máximo, se denomina "valor límite" (criterio b3)).

Variante 2) Mediante impregnación de las fibras con tampones, posterior secado y almacenamiento en condiciones climáticas húmedas cálidas

20 El procedimiento es similar a la variante 1, solo que en este caso la fibra inicial tratada con un agente de entrecruzamiento después de la determinación de la RAH original, se impregna, en cada caso, en un sistema tampón, que debe contener asimismo aproximadamente 0,1 mol/l del tampón respectivo, en un intervalo de pH de 4,0 a 10,0 con gradaciones del valor de pH en pasos de 0,5 unidades de pH. Se asegura mediante posterior estrujamiento o centrifugación que todas las fibras así tratadas han cogido una cantidad igualmente alta de licor. A continuación, las fibras se secan cuidadosamente en la secadora de laboratorio (60°C 5 horas).

La estabilidad a hidrólisis del agente de entrecruzamiento se puede determinar ahora como sigue:

30 2.1) A una temperatura de 40°C y una humedad relativa del aire del 85%:

Para este fin, la prueba de almacenamiento se debe realizar durante 12 semanas. Una vez a la semana se va a realizar una determinación de la RAH. (Se puede asumir que, en estas condiciones climáticas el cambio de la protección contra la fibrilación procede virtualmente 10 veces más rápida que al almacenar una bala con humedad media a 25°C).

35 2.2) Ensayo rápido a 50°C y una humedad relativa del aire del 100%:

40 Aquí se usa como sistema un recipiente herméticamente sellable, cuyo espacio inferior se llena con agua desmineralizada, en donde las fibras se colocan a alguna distancia sobre el líquido. Se debe tener cuidado para que las fibras no toquen ninguna pared o similar, para evitar la aparición de condensación. El ensayo rápido se completa después de 25 días como el sistema 1), realizándose una determinación de la RAH cada 2 días.

La evaluación de produce de forma análoga a la variante 1).

45 El "valor límite" se determina otra vez que es el valor de pH en el que el periodo de tiempo hasta que se alcanza una disminución del 30% se ha acortado el 80% frente al periodo de tiempo máximo.

#### Criterio c) – Determinación de un potencial de cambio de pH

50 Según la invención, un agente de entrecruzamiento se mantendrá en su intervalo de pH adecuado mediante el uso de sustancias tamponantes, si aún comprende grupos reactivos en la fibra o en un artículo que contiene fibras como, por ejemplo, balas, hilos y materias primas textiles, respectivamente, que pueden cambiar el valor de pH de la fibra durante el almacenamiento y/o procedimientos de tratamiento típicos húmedos y/o térmicos de hilos/superficies textiles, de una manera que sin tamponamiento el intervalo de pH adecuado se pierde.

55 Para determinar tal capacidad de cambiar el pH se procede como sigue:

60 1) Determinar el valor de pH de la fibra de la fibra tratada con el agente de entrecruzamiento – en lo siguiente denominada "fibra inicial" (la fibra también puede estar en forma de un hilo o una materia prima textil). Véase para ello el método de medida descrito anteriormente.

2) Eliminación de sustancias solubles en agua (sales, tampón, acabados) lavando 10 veces la fibra inicial con agua desmineralizada en una proporción de licor de al menos 1:10 a temperatura ambiente y secado cuidadoso (60°C 5 h). En lo siguiente la fibra obtenida mediante lavados se denomina "fibra lavada".

65

Mediante la eliminación de las sustancias solubles en agua se evita una falsificación del siguiente ensayo por dichas sustancias, que podrían ellas mismas influir en valor de pH. Sin embargo, puesto que al revés mediante un lavado y secado de la fibra se podrían producir ya reacciones consecutivas del entrecruzador, es necesario, examinar también la fibra inicial (sin lavar).

3) Determinación del pH de la fibra de la fibra lavada

4) Ensayo de estabilidad de almacenamiento tanto de la fibra inicial como de la fibra lavada según las variantes 2.1 o 2.2 descritas anteriormente para los criterios a) y b) (pero sin aplicación previa de tampones), determinando el cambio de la RAH a lo largo del tiempo.

5) Comprobar el valor de pH de la fibra después del almacenamiento tanto en la fibra inicial como en la fibra lavada: Si hay un cambio de valor de pH de la fibra en al menos uno de ambos tipos en al menos 1 unidad de pH frente al pH de la fibra original (en particular en una dirección lejos del intervalo de pH adecuado determinado con respecto a los criterios a) y b)) está presente un agente entrecruzador que tiene la capacidad de cambiar el pH durante el periodo de almacenamiento.

Si se cumplen todos los criterios a) a c), es decir, si se ha detectado una disminución dependiente de pH en la protección contra fibrilación durante el tiempo de almacenamiento, así como un cambio del valor de pH en la fibra inicial o la fibra lavada en dirección a menor estabilidad del entrecruzador, existe un sistema entrecruzador que, según la invención se puede estabilizar mediante el uso de tampones.

Prueba general del uso de sistemas tampón en una fibra entrecruzada que muestra las propiedades anteriormente mencionadas, y determinación de capacidad tamponante, respectivamente:

Cuando se determina el intervalo adecuado de un agente de entrecruzamiento determinado, se puede probar la estabilización mediante sistemas tampón y la determinación de capacidad tamponante de la fibra, respectivamente, como sigue:

i) La detección de sustancias tamponantes ácidas es necesaria si se ha determinado en el procedimiento descrito anteriormente un "valor límite" por encima de un valor de pH de 4,0 y una sensibilidad en dirección a valor de pH ácido (es decir, que la estabilidad de almacenamiento se deteriora hacia valores de pH por debajo de valor límite).

Detección de sustancias tamponantes ácidas:

Se extraen fibras (opcionalmente en forma de hilos o materia prima textil) con agua desmineralizada durante una hora a temperatura ambiente en una proporción de licor de exactamente 1:10. Se separan las fibras y el extracto y una alícuota de exactamente 50 ml de este extracto se titula primero con HCl 0,01 mol/l hasta un valor de pH, que está exactamente 1,50 unidades por debajo del "valor límite" determinado anteriormente. Después, la solución se titula de vuelta con NaOH 0,01 mol/l hasta un valor de pH que está exactamente 1,50 unidades de pH por encima del "valor límite". El consumo de NaOH 0,01 mol/l dentro de esas 3,00 unidades de pH se lee de la curva de titulación. Así, 5 ml se corresponden con una capacidad de tampón de 10 mmol/kg de fibra.

ii) La detección de sustancias tamponantes alcalinas es necesaria si se ha determinado en el procedimiento descrito anteriormente un "valor límite" por debajo de un valor de pH de 10,0 y una sensibilidad en dirección a valor de pH alcalino (es decir, que la estabilidad de almacenamiento se deteriora hacia valores de pH por encima de valor límite).

Detección de sustancias tamponantes alcalinas:

Se extraen fibras (hilos, materia prima) con agua desmineralizada durante una hora a temperatura ambiente en una proporción de licor de exactamente 1:10. Se separan las fibras y el extracto y una alícuota de exactamente 50 ml de este extracto se titula primero con NaOH 0,01 mol/l hasta un valor de pH, que está exactamente 1,50 unidades por encima del "valor límite" determinado anteriormente. Después, la solución se titula de vuelta con HCl 0,01 mol/l hasta un valor de pH que está exactamente 1,50 unidades de pH por debajo del "valor límite". El consumo de HCl 0,01 mol/l dentro de esas 3,00 unidades de pH se lee de la curva de titulación. 5 ml se corresponden con una capacidad de tampón de 10 mmol/kg de fibra.

Ejemplos de realización

Ejemplo 1

Fibras de Lyocell producidas según el estado de la técnica y entrecruzadas con un entrecruzador de la anterior fórmula (I) (sal sódica de 2,4-dicloro-6-hidroxi-1.3.5-triazina) en cada caso de la misma manera, se tratan como sigue:

Ejemplo 1a) (según la invención) – Tratamiento con bórax (0,6% sobre la fibra), valor de pH de la fibra = 9,2

Ejemplo 1b) (según la invención) – Tratamiento con tampón carbonato ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ , proporción molar 1:1; 0,2% sobre la fibra), valor de pH de la fibra = 10,2

5 Ejemplo 1c) (ejemplo comparativo) – Sin tratamiento, valor de pH de la fibra = 8,5

Ejemplo 1d) (ejemplo comparativo) – Tratamiento con un acabado débilmente ácido, valor de pH de la fibra = 6,7

10 Se midió la resistencia a la abrasión húmeda (RAH) de las fibras según el procedimiento descrito, por ejemplo, en el documento WO 99/19555. Posteriormente las fibras se almacenaron en condiciones idénticas en un clima extremo con alta humedad del aire y temperatura. Se determinó la denominada “semivida”, que es el tiempo en el que la RHA disminuye a la mitad del valor original:

15 Ejemplo 1a) (bórax): aprox. 11 semanas  
 Ejemplo 1b) (carbonato): 10 semanas  
 Ejemplo 1c) (sin tampón): aprox. 7 semanas  
 Ejemplo 1d) (acabo ácido): 3 semanas.

20 Además, en las primeras semanas de almacenamiento no se observó disminución en la RHA en las fibras según el ejemplo 1) y 2), mientras que en las fibras según el ejemplo 3) y 4) se pudo determinar una disminución continua de la RHA.

Ejemplo 2:

25 Respecto a la sal sódica de 2,4-dicloro-6-hidroxi-1.3.5-triazina se determinó según el método descrito anteriormente, que existe un “valor límite” a pH 8,5, por debajo del cual la estabilidad de almacenamiento de la protección contra fibrilación se deteriora.

30 Según esto, la capacidad tamponante se determinó en diferentes muestras de fibras de Lyocell que, en cada caso se habían tratado con la misma cantidad de dicho agente de entrecruzamiento según el método descrito anteriormente mediante titulación del extracto de la fibra con HCl 0,01 mol/l a pH 7,0 y titulación de vuelta con NaOH 0,01 mol/l a pH 10,0:

35 Se determinó el consumo de NaOH 0,01 mol/l en el intervalo de pH de 7,0 a 10,0. De este se puede calcular la capacidad de tamponamiento de la fibra según la siguiente fórmula:

$$\text{ml de NaOH consumido} * 0,01 * 1000 / 5 = \text{mmol de tampón/kg de fibra}$$

Se ensayaron las siguientes muestras:

- 40 Muestra 1: fibra tratada con 2 g de bórax/kg de fibra  
 Muestra 2: fibra tratada con 3,5 g de bórax/kg de fibra  
 Muestra 3: fibra tratada con 12 g de bórax/kg de fibra  
 Muestra 4: fibra tratada con 6 g de bórax/kg de fibra  
 45 Muestra 5: fibra tratada con 1,5 g de carbonato de sodio/kg de fibra  
 Muestra 6: fibra tratada con 1 g de carbonato de sodio/kg de fibra  
 Muestra 7-11: muestras de fibras no tratadas con sustancias tamponantes

Muestra:	ml de NaOH 0,01 m entre pH 7,0 a pH 10,0	mmol de tampón/kg de fibra entre pH 7,0 y pH 10,0
1	12,61	25,22
2	19,27	38,54
3	59,69	119,38
4	33,36	66,72
5	9,74	19,48
6	7,56	15,11
7 a 11 (valor medio)	3,26 ± 0,95	6,52 ± 1,92

50 Es obvio que en todas las muestras que contienen una sustancia con efecto tamponante en un intervalo de 7 a 10, como bórax o carbonato, la capacidad tamponante está (claramente) en más de 12 mmol/kg de fibra.

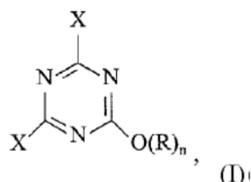
## REIVINDICACIONES

1. Fibra de celulosa del género Lyocell que se trata con un agente de entrecruzamiento, en donde el agente de entrecruzamiento en la fibra induce una protección contra la fibrilación y muestra las siguientes propiedades:

- la protección contra la fibrilación inducida por el agente de entrecruzamiento varía al almacenar la fibra en un intervalo de pH de 4,0 a 10, en particular bajo la influencia de humedad y/o calor
- en el intervalo de pH de 4,0 a 10,0 existe un valor óptimo en el que la estabilidad de la protección contra la fibrilación inducida por el agente de entrecruzamiento durante el almacenamiento es máxima
- alrededor del valor óptimo existe un intervalo adecuado en el que la estabilidad disminuye un máximo del 20% frente a la estabilidad al valor óptimo
- el intervalo adecuado está limitado dentro del intervalo de pH de 4,0 a 10,0 por al menos un valor límite, en el que la estabilidad disminuye un 20% frente a la estabilidad a largo plazo al valor óptimo y por debajo o por encima del cual se produce una disminución adicional de la estabilidad
- el agente de entrecruzamiento tiene un potencial de cambiar el valor de pH

**caracterizada en que** la fibra contiene una sustancia tamponante en el intervalo adecuado y muestra una capacidad tamponante en el intervalo adecuado de al menos 12 mmol/kg de fibra, preferiblemente de 15 a 70 mmol/kg de fibra.

2. Fibra de celulosa según la reivindicación 1, **caracterizada en que** la fibra muestra un valor de pH en el intervalo adecuado.
3. Fibra de celulosa según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada en que** la sustancia tamponante u opcionalmente al menos una de las sustancias tamponantes muestra un valor de  $pK_a$  en el intervalo adecuado o hasta 1 unidad de pH fuera del intervalo adecuado.
4. Fibra de celulosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada en que** el agente de entrecruzamiento es una sustancia de fórmula (I)



en donde X representa halógeno, R=H o un resto iónico y n=0 o 1, o es una sal de este compuesto, respectivamente, preferiblemente es la sal sódica de 2,4-dicloro-6-hidroxi-1.3.5-triazina y en que la fibra contiene una sustancia tamponante contra la acción de ácido en un intervalo de pH de 7,5 a 11,0, preferiblemente de 8,5 a 10,5.

5. Fibra de celulosa según la reivindicación 4, **caracterizada en que** la fibra muestra un valor de pH en el intervalo de 8,5 a 10,5.
6. Fibra de celulosa según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 5, **caracterizada en que** la sustancia tamponante u opcionalmente al menos una de las sustancias tamponantes muestra un valor de  $pK_a$  en el intervalo 8,0 a 11,0.
7. Fibra de celulosa según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizada en que** la sustancia tamponante se selecciona del grupo que consiste en bórax; carbonatos o bicarbonatos de iones de metales alcalinos, amonio o cationes derivados de aminas sustituidas; fosfatos, hidrogenofosfatos o dihidrogenofosfatos de iones de metales alcalinos, amonio o cationes derivados de aminas sustituidas; amoniaco; aminas sustituidas; guanidina o sales de guanidinio; y mezclas de los mismos, así como mezclas con ácidos carboxílicos y sus sales.
8. Fibra de celulosa según la reivindicación 7, **caracterizada en que** como sustancia tamponante contiene bórax en concentraciones de al menos 1525 mg de bórax por kg de fibra.
9. Fibra de celulosa según la reivindicación 8, **caracterizada en que** como sustancia tamponante contiene bórax en concentraciones desde 2860 mg hasta 14000 mg de bórax por kilo de fibra.
10. Fibra de celulosa según la reivindicación 7, **caracterizada en que** como sustancia tamponante contiene el sistema tampón hidrogenocarbonato de sodio/carbonato de sodio en concentraciones de al menos 848 mg por kilo de fibra (calculado como carbonato de sodio).

- 5
11. Fibra de celulosa según la reivindicación 10, **caracterizada en que** como sustancia tamponante contiene el sistema tampón hidrogenocarbonato de sodio/carbonato de sodio en concentraciones desde 1580 mg a 7420 mg por kilo de fibra (calculado como carbonato de sodio).
- 10
12. Fibra de celulosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizada en que** muestra una humedad de fibra del 8-10%.
13. Balas de fibras de celulosa, que contienen fibras de celulosa según cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
14. Hilos, telas, tejidos tricotados, mallas y tejidos de ganchillo que contienen fibras de celulosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 15
15. Procedimiento para la producción de una fibra de celulosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende la etapa de aplicar una sustancia tamponante en el intervalo de pH adecuado sobre una fibra de celulosa del género Lyocell.
- 20
16. Procedimiento según la reivindicación 15 **caracterizado en que** la aplicación de la sustancia tamponante en el curso del procedimiento de producción de la fibra de celulosa se produce antes de su compresión a una bala.