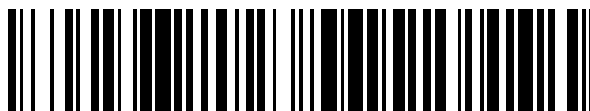


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 820**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.04.2014** **PCT/AT2014/000076**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.10.2014** **WO14165881**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.04.2014** **E 14731535 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.12.2017** **EP 2984127**

54 Título: **Película de polisacárido y procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

10.04.2013 AT 2792013

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

04.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DÜRNBERGER, FRANZ;
SCHWEIGART, ANDREAS;
RIEDL, GEROLD;
REITER, ELISABETH y
KRONER, GERT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 661 820 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

Película de polisacárido y procedimiento para su producción

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir películas a base de polisacáridos que contienen, como sustancia formadora de película, $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano, así como a las películas producidas a partir del mismo y a su uso. Para los fines de la presente invención, los términos "película" y "lámina" se emplearán como sinónimos.

Estado de la técnica

Los polisacáridos desempeñan un papel cada vez más importante como materiales que se pueden obtener a partir de materias primas renovables. Uno de los polisacáridos de presencia más frecuente es la celulosa. Las fibras de algodón, que consisten casi exclusivamente en celulosa, son un ejemplo de la importancia de los polisacáridos. Sin embargo, también ganan creciente importancia materiales obtenidos a partir de otras materias primas celulósicas tales como, por ejemplo, fibras sintéticas celulósicas. Además de las fibras, existen también otros cuerpos celulósicos con forma; un ejemplo de ello son las hojas de celofán. En la actualidad, las láminas celulósicas se producen casi exclusivamente por el procedimiento del celofán y están estiradas unidimensionalmente.

El nombre genérico "fibras de lyocell" fue asignado por el BISFA (Oficina internacional para la normalización de las fibras sintéticas) a fibras de celulosa producidas a partir de disoluciones en un disolvente orgánico sin formación de un derivado.

Sin embargo, hasta la fecha solamente se ha abierto paso un procedimiento para la producción a gran escala de fibras de tipo lyocell, concretamente el procedimiento del óxido de amina. En este procedimiento se utiliza como disolvente un óxido de amina terciaria, preferiblemente N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO).

Los óxidos de amina terciaria se conocen desde hace tiempo como disolventes alternativos para la celulosa. A partir del documento US 2,179,181 se sabe, por ejemplo, que los óxidos de amina terciaria pueden disolver celulosa sin derivatización y que a partir de estas disoluciones se pueden formar cuerpos celulósicos con forma tales como, por ejemplo, fibras. En el documento US 3,447,939 se describen óxidos de amina cíclicos como disolventes para celulosa.

A partir de numerosas memorias de patentes y otras publicaciones, el experto en la materia conoce básicamente desde hace tiempo cómo se realiza este procedimiento. Así, entre otros, el documento EP 356 419 B1 describe la preparación de la disolución y el documento EP 584 318 B1 describe el hilado de estas disoluciones de celulosa en óxidos de amina terciaria que contienen agua, para dar fibras. El documento DE 10261496 A1 describe la producción de láminas planas celulósicas a partir de tales disoluciones, mientras que el documento WO 00/23250 A1 describe la producción de láminas sopladas celulósicas a partir de disoluciones comparables.

Las láminas celulósicas preparadas por el procedimiento del óxido de amina presentan claras ventajas de producto frente al celofán: poseen elevada resistencia en dirección longitudinal y transversal y son, dependiendo de su preparación, isotrópicas o anisotrópicas.

El documento DE 10035798 A1 describe la producción de láminas tubulares celulósicas por el procedimiento del óxido de amina. En la descripción (columna 5, línea 13) indica 50-95% en peso, en especial 70-80% en peso, como posible concentración de NMMO. En todos los ejemplos del documento DE 10035798 A1 –al igual que en todas las demás publicaciones sobre este tema– se utiliza siempre en ejemplos concretos una disolución de celulosa con monohidrato de NMMO (87% en peso de NMMO) como disolvente. Con celulosa como polisacárido, otras composiciones en disolución, es decir, las que tienen mayores contenidos de agua, simplemente no se pueden elaborar. Típicamente, para macerar la celulosa antes de disolverla, se emplea una disolución acuosa de NMMO con mayor contenido de agua, y durante el proceso de disolución en la unidad de disolución, se evapora el exceso de agua aplicando presión reducida. Esta evaporación requiere mucha energía e inversiones en la instalación generadora de vacío.

Asimismo, el documento DE 10029044 A1 describe la producción de cuerpos celulósicos con forma, entre otros, fibras y láminas, por el procedimiento del óxido de amina. La solución para hilado se puede preparar, por ejemplo, en una máquina Filmtruder o una amasadora LIST-Discotherm, con evaporación simultánea de agua. También en este caso, el contenido de agua de la solución para hilado preparada, antes de la extrusión, debe ser 11% en peso referido a la cantidad total de la disolución de hilado. También en este caso, se requiere una gran cantidad de energía en la evaporación.

Incluso publicaciones científicas más recientes no llegan a ninguna otra conclusión. Singha, International Journal of Materials Engineering 2012, 2(3): 10-16, describe minuciosamente con respecto a la disolución de celulosa en NMMO acuoso por medio de un diagrama de disolución que, en caso de un contenido de agua superior a aproximadamente 22% en peso en el sistema global, la celulosa no se disuelve.

La materia prima celulósica principalmente utilizada en el procedimiento del óxido de amina es la pulpa de celulosa, que se obtiene de la madera. Las moléculas de celulosa presentes en la madera y también en otras fuentes

vegetales de celulosa, tales como borra de algodón, paja, etc. tienen cadenas muy largas, es decir, muestran un alto grado de polimerización. Para obtener una solución para hilado de celulosa que sea adecuada para la elaboración a gran escala, es necesario ajustar específicamente el grado de polimerización de las moléculas de celulosa, lo que inevitablemente hace que una parte de las moléculas del polímero se acorten. Esto tiene lugar en los procedimientos habituales de preparación de pulpa y también en pasos de pretratamiento separados tales como el blanqueamiento, el tratamiento con ácido o la irradiación, por escisión de las moléculas de celulosa originalmente largas. Además de las cadenas más cortas con el grado de polimerización deseado, se crean por ello también fragmentos sustancialmente más cortos tales como oligómeros o incluso monómeros, que más tarde permanecen en solución cuando se precipita la solución para hilado en el baño de precipitación, no contribuyen a la formación de fibras y, por lo tanto, se pierden. Las pérdidas de materia prima así originadas pueden ser considerables y afectar a la rentabilidad de todo el procedimiento del óxido de amina.

El documento US 7,000,000 describe fibras producidas por hilado de una solución de polisacáridos que están constituidos esencialmente por unidades repetidas de hexosa, unidas a través de enlaces $\alpha(1\rightarrow3)$ -glicosídicos. Estos polisacáridos se pueden producir poniendo en contacto una disolución acuosa de sacarosa con glucosiltransferasa GtfJ, aislada de *Streptococcus salivarius* (Simpson *et al.*, Microbiology, vol. 141, págs. 1451-1460 (1995)). En este contexto, "esencialmente" significa que dentro de las cadenas de polisacárido pueden existir lugares defectuosos ocasionales en los que pueden aparecer otras configuraciones de enlace. Para los fines de la presente invención, estos polisacáridos se denominan " $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano".

El documento US 7,000,000 describe en primer lugar opciones para la producción enzimática de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano a partir de monosacáridos. De esta manera se pueden producir polisacáridos de cadena relativamente corta sin pérdida de unidades monoméricas, ya que las cadenas poliméricas se construyen a partir de las unidades monoméricas. Contrariamente a la producción de moléculas de celulosa de cadena corta, la producción de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano es menos costosa cuanto más cortas son las cadenas de polímero, ya que en ese caso solamente se requiere un corto tiempo de residencia en los reactores.

Según el documento US 7,000,000, el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano debe derivatizarse, preferiblemente acetilarse. Preferiblemente, el disolvente es un ácido orgánico, un compuesto halogenado orgánico, un alcohol fluorado o una mezcla de tales componentes. Estos disolventes son costosos y complejos de regenerar.

El documento WO 2013/036968 describe $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano que se ha preparado de la misma manera como se describe en la presente invención, pero menciona sólo de manera general, en una enumeración, la posibilidad de producir películas a partir del mismo. El documento WO 2013/036968 no describe de qué manera se pueden producir tales películas. Ogawa K. *et al.*, American Chemical Society, n.º 141, 1 de enero de 1980, págs. 353-362, XP002936532, describe $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano que se ha preparado con una enzima que, como se describe en la presente invención, se ha obtenido de *Streptococcus salivarius*, pero afirma que la producción de películas directamente a partir del glucano no derivatizado no es posible, y solamente se consigue por medio de un rodeo muy costoso a través de una derivación química y posterior regeneración química. En este caso, la orientación tiene lugar, en parte en estado derivatizado, en parte después de la regeneración en un recipiente a presión con vapor de agua a 140°C.

Por lo tanto, se intentó emplear $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucanos en lugar de celulosa para producir fibras de polisacárido en un procedimiento con óxido de amina bajo condiciones de proceso aplicadas comercialmente a gran escala. Desafortunadamente, se puso de manifiesto que en estas condiciones los $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucanos no se podían elaborar satisfactoriamente para dar fibras. En particular, aparecía muy frecuentemente una adhesión de las fibras individuales, haciéndolas no comercializables.

Objetivo

Frente a este estado de la técnica, el objetivo era proporcionar películas de polisacárido y un procedimiento para su producción, que no presentasen los inconvenientes mencionados en lo que antecede. En particular, el procedimiento de producción debería ser de ejecución más rentable en comparación con la producción de películas de celulosa por el procedimiento del óxido de amina.

Descripción de la invención

La resolución del objetivo arriba descrito consiste en un procedimiento para producir una película de polisacárido, en el cual la solución para hilado acabada, destinada a la extrusión, contiene un óxido de amina, al menos 23% en peso, preferiblemente al menos 26% en peso de agua, referido a la cantidad total de la solución para hilado, y $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano como polisacárido. De este modo se puede prescindir del empleo de una unidad combinada de evaporación y disolución, por ejemplo una máquina Filmtruder o una amasadora de capa gruesa (LIST Discotherm o similar).

Para los fines de la presente invención, los términos "película" y "lámina" se emplearán como sinónimos.

El procedimiento para producir la película según la invención consta de los pasos siguientes:

1. Preparar una solución para hilado que contiene óxido de amina acuoso y $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano. Para ello entran en

consideración los métodos mencionados más arriba, que básicamente son conocidos para preparar soluciones de celulosa y óxido de amina.

2. Extruir la solución para hilado por una boquilla, a través de un espacio de aire y con estiramiento, a un baño de hilado que contiene óxido de amina acuoso, lavar la película regenerada para eliminar óxido de amina y secar.

- 5 La concentración de la sustancia $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano en la solución para hilado puede situarse entre 5 y 20% en peso, prefiriéndose de 8 a 15% en peso.

Se prefiere que el óxido de amina sea N-óxido de N-metilmorfolina.

- 10 El $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano utilizado según la invención se puede preparar poniendo en contacto una solución acuosa de sacarosa con glucosiltransferasa GtfJ aislada de *Streptococcus salivarius* (Simpson *et al.*, Microbiology, vol. 41, págs. 1451-1460 (1995)).

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano está constituido en al menos 90% por unidades de hexosa, y al menos 50% de las unidades de hexosa están unidas a través de enlaces $\alpha(1\rightarrow3)$ -glicosídicos.

- 15 El grado de polimerización del $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano empleado en el procedimiento según la invención, expresado como DPw medio en peso, puede estar entre 200 y 2.000; se prefieren valores entre 500 y 1.000.

- 20 Sorprendentemente, también se ha podido comprobar que el procedimiento según la invención no solo permite el empleo de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano seco. También es posible el empleo de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano que contiene agua, en particular húmedo desde el principio, que no se ha secado en ningún momento después de haber sido producido. En esta variante de procedimiento solo se requiere adaptar el contenido de agua con arreglo al óxido de amina que se va a añadir. Esto reduce aún más la energía que es necesario aplicar globalmente para evaporar el agua. Esta variante tiene interés económico especialmente cuando la instalación de producción del $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano está situada directamente en la vecindad de la instalación de producción de la película según la invención.

- 25 La extrusión, o respectivamente el conformado, de la masa para hilado según la invención se puede realizar por medio de procedimientos básicamente conocidos: o bien en un procedimiento de película plana por medio de una boquilla de ranura recta o por medio de una boquilla de ranura anular en un procedimiento de película tubular, como se conoce, por ejemplo, a partir del documento WO 98/42492 A2, o bien en un procedimiento de película soplada conocido, por ejemplo, a partir del documento WO 95/35340 A1 o el documento WO 00/23250 A1.

- 30 Típicamente, se estira la solución de hilado después de la extrusión. Esto puede tener lugar, o bien solo en una dirección, es decir, axialmente, o bien tanto en la dirección de la máquina como transversalmente a la misma, es decir, biaxialmente. Preferiblemente, el estiramiento correspondiente se lleva a cabo en el espacio de aire antes de entrar en el baño de hilado.

- 35 También es objeto de la presente invención una película de polisacárido cuya sustancia formadora de película está constituida esencialmente por $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano, caracterizada por que el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano se ha preparado por medio de glucosiltransferasa GtfJ que se ha aislado de *Streptococcus salivarius* y por que la película está orientada al menos en una dimensión.

En una forma de realización preferida, el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano está constituido en al menos 90% por unidades de hexosa, y al menos 50% de las unidades de hexosa están unidas a través de enlaces $\alpha(1\rightarrow3)$ -glicosídicos.

El grado de polimerización del $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano empleado en el procedimiento según la invención, expresado como DPw medio en peso, puede estar entre 200 y 2.000; se prefieren valores entre 500 y 1.000.

- 40 En una forma de realización preferida, la película de polisacárido según la invención está orientada en dos dimensiones perpendiculares entre sí. La orientación se lleva a cabo mediante un estiramiento correspondiente, preferiblemente en el espacio de aire antes de entrar en el baño de hilado.

- 45 La invención se describe en lo que sigue por medio de ejemplos. Sin embargo, la invención explícitamente no se limita a estos ejemplos, sino que también incluye todas las demás formas de realización que se basan en el mismo concepto inventivo.

Ejemplos

En lo que sigue, los datos porcentuales se indican en cada caso como % en peso, salvo se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

- 50 Primeramente se suspende el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano en NMMO acuoso al 50% y luego se convierte con NMMO al 78% en una solución para hilado que contiene 10% de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano, 29,9% de agua, 60% de NMMO y 0,1% de galato de propilo como estabilizante. Se incorporó el galato de propilo, con agitación, en 2.155 g de NMMO acuoso al 50%,

después se añadieron y mezclaron lentamente 567 g de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano y se agitó durante 15 minutos con un aparato Ultraturrax® T50, se añadieron a esta suspensión 2.559 g de NMMO acuoso al 78%, y se eliminaron 106 g de agua.

- 5 Se extruyó la solución para hilado, a 100°C, a través de una boquilla para película de 60 mm de longitud con una ranura de 350 μm de ancho, con un caudal de 26,9 g de masa de hilado por minuto, se sometió a un estiramiento de 1:2, se coaguló en un baño de precipitación, se lavó con agua hasta eliminar por completo el NMMO, se secó y se enrolló.

La película producida tenía las siguientes características: espesor de lámina: 11 μm , resistencia longitudinal: 87 MPa, resistencia transversal: 41 MPa, alargamiento longitudinal en la rotura: 5,2%.

- 10 Ejemplo 2 (ejemplo comparativo):

Con NMMO acuoso al 78% se convierte pasta de celulosa en una solución para hilado que contiene 10% de celulosa, 11,9% de agua, 78% de NMMO y 0,1% de galato de propilo como estabilizante.

Se incorporó el GPE, con agitación, en 5.000 g de NMMO acuoso al 78%, después se añadieron y mezclaron 532 g de celulosa, y a continuación se eliminaron a vacío 532 g de agua de esta suspensión.

- 15 Se extruyó la solución para hilado, a 100°C, a través de una boquilla para película de 60 mm de longitud con una ranura de 350 μm de ancho, se sometió a un estiramiento de 1:2, se coaguló en un baño de precipitación el cuerpo con forma y se lavó con agua hasta eliminar por completo el NMMO, se secó y se enrolló.

La película producida tenía las siguientes características: espesor de lámina: 11 μm , resistencia longitudinal: 173 MPa, resistencia transversal: 84 MPa, alargamiento longitudinal en la rotura: 7,1%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para producir una película de polisacárido, caracterizado por que la solución para hilado acabada, destinada a la extrusión, contiene un óxido de amina, al menos 23% en peso de agua, referido a la cantidad total de la solución para hilado, y $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano como polisacárido.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el óxido de amina es N-óxido de N-metilmorfolina.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano está constituido en al menos 90% por unidades de hexosa, y al menos 50% de las unidades de hexosa están unidas a través de enlaces $\alpha(1\rightarrow3)$ -glicosídicos.
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la extrusión se lleva a cabo por medio de una boquilla de ranura recta o una boquilla de ranura anular.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde se estira la solución de hilado después de la extrusión.
6. Película de polisacárido cuya sustancia formadora de película está constituida esencialmente por $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano, caracterizada por que el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano se ha preparado por medio de glucosiltransferasa GtfJ que se ha aislado de *Streptococcus salivarius* y por que la película está orientada al menos en una dimensión.
- 15 7. Película de polisacárido según la reivindicación 6, en donde el $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano está constituido en al menos 90% por unidades de hexosa, y al menos 50% de las unidades de hexosa están unidas a través de enlaces $\alpha(1\rightarrow3)$ -glicosídicos.