

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 901**

51 Int. Cl.:

**D01F 2/08** (2006.01)

**C08L 5/00** (2006.01)

**C08B 37/00** (2006.01)

**D01F 9/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.06.2014 PCT/AT2014/000123**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14201482**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2014 E 14747289 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 3011085**

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

30 Prioridad:

**17.06.2013 AT 4852013**

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

**08.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRAFT, GREGOR;  
KRONER, GERT;  
RÖDER, THOMAS y  
FIRGO, HEINRICH**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 711 901 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 polisacárido y procedimiento para su producción

La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de fibras de polisacárido que contienen  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano como material formador de fibra, así como las fibras producidas a partir del mismo y a su uso.

5 **Estado de la técnica**

Los polisacáridos desempeñan una función mayor cada vez como materiales que se pueden obtener a partir de materias primas renovables. Uno de los polisacáridos más frecuentemente existentes es la celulosa. Las fibras de algodón, que están constituidas casi exclusivamente por celulosa, son un ejemplo de la importancia de los polisacáridos. Pero también están ganando cada vez más importancia materiales obtenidos a partir de otras materias primas celulósicas como, por ejemplo, fibras sintéticas celulósicas.

Los nombres genéricos "fibras de viscosa" y "fibras modales" fueron asignados por la BISFA (Oficina de Normalización Internacional de Fibras Sintéticas) a las fibras de celulosa que se produjeron mediante derivatización química de la celulosa con la ayuda de disolución de sosa cáustica y disulfuro de carbono (CS<sub>2</sub>).

El nombre "fibra modal" es un término genérico que según la definición de la BISFA representa una fibra de celulosa con una definida alta resistencia en húmedo y también un definido alto módulo en húmedo (es decir, la fuerza que se necesita para alargar 5 % la fibra en estado húmedo).

Sin embargo, hasta ahora, solo se ha impuesto un procedimiento para la producción a escala industrial de fibras de los tipos viscosa y modal y concretamente el procedimiento de viscosa y sus variaciones.

Cómo se realiza este procedimiento es conocido en principio por el experto desde hace tiempo a partir de muchas memorias de patente y otras publicaciones. Un procedimiento para la producción de fibras modales se conoce, por ejemplo, por el documento AT 287.905 B.

El CS<sub>2</sub> tiene 2 objetivos esenciales en el conocido procedimiento de viscosa:

1. Reacción con celulosa alcalina dando un xantogenato, que es soluble en disolución alcalina
2. "Efecto en el baño de hilatura"

En el baño de hilatura de viscosa tienen lugar en paralelo procesos químicos coloidales (coagulación del xantogenato de celulosa sódica) y químicos (descomposición del xantogenato dando celulosa hidratada). Ambos están influidos por el CS<sub>2</sub> utilizado.

El procedimiento de viscosa tiene una grave desventaja en comparación con el nuevo proceso de lyocell de ahorro de recursos y respetuoso con el medioambiente: la utilización de grandes cantidades de CS<sub>2</sub> y disolución de sosa cáustica. Este problema afecta la producción de fibras modales en un grado incluso mayor. En el siguiente texto se usa el término procedimiento de viscosa o fibra de viscosa para todos los procedimientos de viscosa y variaciones, incluido el procedimiento modal, así como las fibras producidas a partir del mismo.

La materia prima celulósica usada hasta la fecha en el procedimiento de viscosa es pulpa, que se obtiene sobre todo de madera. A pesar de las muchas investigaciones, hasta la fecha no se pudo desarrollar ningún procedimiento basado en la tecnología de viscosa, con el que se pueda reducir claramente la utilización de CS<sub>2</sub> o NaOH.

El documento US 7.000.000 describe fibras que se obtienen mediante la hilatura de una disolución de polisacáridos que está constituida esencialmente por unidades de repetición de hexosa que están unidas mediante enlaces glucosídicos  $\alpha(1\rightarrow3)$ . 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 41, pp 1451-1460 (1995)). "Esencialmente" significa en este contexto que dentro de las cadenas de polisacárido pueden existir localizaciones defectuosas individuales en las que aparecen otras configuraciones de enlace. Para los fines de la presente invención, estos polisacáridos se denominarán " $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano".

El documento US 7.000.000 da a conocer inicialmente posibilidades para la producción enzimática de  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano a partir de monosacáridos. De esta manera se pueden producir sin pérdida de unidades estructurales monoméricas polisacáridos de cadena relativamente corta, ya que las cadenas de polímero se construyen a partir de las unidades estructurales monoméricas. A diferencia de la producción de moléculas de celulosa de cadena corta, la producción de  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano es tanto más económica cuanto más cortas sean las cadenas de polímero, ya que entonces solo se necesita un pequeño tiempo de permanencia en los reactores.

Según el documento US 7.000.000 se deberá derivatizar el  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano, preferiblemente acetilar. El disolvente es preferiblemente un ácido orgánico, un compuesto de halógeno orgánico, un alcohol fluorado o una mezcla de dichos componentes. Estos disolventes son caros y complejos de regenerar.

Sin embargo, las investigaciones también han mostrado que los  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucanos son solubles en disolución diluida de sosa cáustica (aproximadamente 4 a 5,5 %).

5 El documento WO 2013/052730 A1 da a conocer fibras con  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano como sustancia formadora de fibra que se produjeron mediante hilatura según el denominado procedimiento de óxido de amina con NMMO como disolvente. El procedimiento de óxido de amina se configura en principio de manera distinta al procedimiento de viscosa o modal y requiere una planta de producción completamente distinta. Una planta de producción de viscosa no se puede convertir en el procedimiento de óxido de amina mediante simples modificaciones constructivas.

10 El documento WO 2013/036968 A1 da a conocer en general la posibilidad de uso de  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano para la producción de fibras de celulosa regeneradas. Sin embargo, no se ocupa en más detalle de a cuál se referirá de los muchos distintos procedimientos de fabricación para fibras regeneradas celulósicas.

15 El documento US 3.600.379 da a conocer un procedimiento modificado para la producción de una disolución de hilatura según un procedimiento de viscosa en el que se trabaja con concentraciones más bajas de NaOH y CS<sub>2</sub>, y con los que se alcanzarán buenos valores de filtrado. Sin embargo, en el documento US 3.600.379 ni siquiera se describe el siguiente proceso de hilatura con esta disolución de hilatura, ni mucho menos se ocupa de si o qué calidad de fibras de celulosa se obtendrá con él.

### Objetivo

Por tanto, el objetivo consistió, en comparación con este estado de la técnica, en poner a disposición un procedimiento alternativo para la producción de fibra de polisacárido con el que se pudiera reducir claramente la cantidad utilizada de CS<sub>2</sub> y disolución de sosa cáustica por unidad de fibra producida.

### 20 Descripción de la invención

25 La solución del objetivo anteriormente descrito consiste en un nuevo procedimiento para la producción de una fibra de polisacárido cuya sustancia formadora de fibra es  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano, siendo el procedimiento un procedimiento de viscosa modificado. Así se puede producir una fibra de tipo viscosa. Se utilizan como máximo 30 % de CS<sub>2</sub> referido a la sustancia formadora de fibra, preferiblemente menos de 25 % de CS<sub>2</sub> y con especial preferencia menos de 15 % de CS<sub>2</sub>. Se prefiere una cantidad utilizada entre 5 y 30 por ciento en peso de CS<sub>2</sub>, calculado con respecto al material formador de fibra, preferiblemente entre 5 y 25 %, con especial preferencia entre 5 y 15 %. Dicha fibra también se denominará fibra de viscosa para los fines de la presente invención, aunque en lugar de celulosa contiene otro polisacárido formador fibra, concretamente el  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano.

30 Se descubrió sorprendentemente que, a diferencia del caso de la celulosa, en este proceso modificado no se necesita CS<sub>2</sub> para la disolución del polisacárido en disolución de sosa cáustica, sino exclusivamente para ralentizar la formación de hilos en el baño de hilatura.

La concentración de NaOH en la disolución de hilatura ascenderá según la invención a entre 4,0 y 5,5 % en peso, calculado referido a la cantidad total de la disolución de hilatura. Fuera de este intervalo no es suficiente la solubilidad del glucano.

35 Parar los fines de la presente invención, el término "fibra" comprenderá tanto fibras cortadas con longitud de corte definida como también filamentos continuos. Todos los principios de la invención descritos a continuación son válidos en principio tanto para fibras cortadas como también para filamentos continuos.

40 El título de fibra individual de las fibras según la invención puede ascender a entre 0,1 y 10 dtex. Se prefiere entre 0,5 y 6,5 dtex y con especial preferencia entre 0,9 y 6,0 dtex. En caso de fibras cortadas, la longitud de corte normalmente asciende a entre 0,5 y 120 mm, preferiblemente entre 20 y 70 mm y con especial preferencia entre 35 y 60 mm. En caso de filamentos continuos, el número de filamentos individuales en la hebra de filamentos asciende a entre 50 y 10.000, preferiblemente entre 50 y 3.000.

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

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

El procedimiento para la producción de la fibra según la invención está constituido por las siguientes etapas:

- 50
1. Producción de una disolución de  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano en disolución diluida de sosa cáustica
  2. Adición y mezcla de CS<sub>2</sub>, un corto post-madurado, filtración y desaireación de la disolución de hilatura
  3. Hilatura de la disolución de hilatura que contiene  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano a través de una hilera en un baño de

hilatura de ácido sulfúrico, estiramiento de las fibras y tratamiento posterior.

La concentración de la sustancia formadora de fibra en la disolución de hilatura puede ascender a entre 4 y 18 % en peso, se prefiere 4,5 a 12 % en peso.

5 El grado de polimerización del  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano utilizado en el procedimiento según la invención, expresado como  $DP_w$  medio ponderal, se puede encontrar entre 200 y 2000; se prefieren valores entre 500 y 1000.

También es objeto de la presente invención una fibra de viscosa o modal que contiene celulosa y  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano.

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

10 También es objeto de la presente invención el uso de las fibras según la invención para la producción de los más variados papeles dispuestos en seco y en húmedo, telas no tejidas, artículos de higiene como tampones, protegeslips y pañales, y demás telas no tejidas, especialmente productos no tejidos absorbentes, pero también de productos textiles como hebras, tejidos de telar, géneros de mallas o géneros de punto.

15 A continuación se describe la invención mediante ejemplos. Sin embargo, la invención no se limita explícitamente a estos ejemplos, sino que también comprende todas las otras formas de realización que se basan en el mismo concepto inventivo.

### Ejemplos

Se determina el grado de polimerización de los  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucanos mediante GPC en DMac/LiCl. A continuación, siempre se especifica la media ponderal del grado de polimerización ( $DP_w$ ).

20 Ejemplo 1:

25 Se hizo reaccionar con 7,5 % de CS<sub>2</sub> (porcentaje en peso calculado basándose en el material formador de fibra) una disolución acuosa de glucanos que contenía 9,1 % de  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano con un  $DP_w$  de 800, así como 4,5 % en peso de NaOH. La viscosa así producida contiene 9 % en peso de material formador de fibra, 4,5 % en peso de NaOH y 0,57 % en peso de azufre. La disolución se hiló mediante una hilera de hilatura en un baño de regeneración que contenía 100 g/l de ácido sulfúrico, 330 g/l de sulfato de sodio y 35 g/l de sulfato de cinc. La hilera de hilatura tenía 1053 orificios con 50  $\mu$ m de diámetro. A la disolución de hilatura de viscosa se añadió 2,5 % en peso de un coadyuvante que contenía nitrógeno (Leomin AC80). Para lograr una resistencia de fibra correspondiente se realiza un estiramiento en el segundo baño (92 °C, 15 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de aproximadamente 75 %. La velocidad de extracción asciende a 30 m/min.

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

Ejemplo 2:

35 Se hizo reaccionar con 15 % de CS<sub>2</sub> (porcentaje en peso calculado basándose en el material formador de fibra) una disolución acuosa de glucanos que contenía 11 % de  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano con un  $DP_w$  de 1000, así como 4,8 % en peso de NaOH. La viscosa así producida contiene 10,8 % en peso de material formador de fibra, 4,7 % en peso de NaOH y 1,37 % en peso de azufre. La disolución se hiló mediante una hilera de hilatura en un baño de regeneración que contenía 100 g/l de ácido sulfúrico, 330 g/l de sulfato de sodio y 45 g/l de sulfato de cinc. La hilera de hilatura tenía 1053 orificios con 50  $\mu$ m de diámetro. A la disolución de hilatura de viscosa se añadió 3 % en peso de un coadyuvante que contenía nitrógeno. Para lograr una resistencia de fibra correspondiente se realiza un estiramiento en el segundo baño (92 °C, 15 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de aproximadamente 75 %. La velocidad de extracción asciende a 25 m/min. Las propiedades de las fibras obtenidas se especifican en la Tabla 1:

Ejemplo 3:

45 Se hizo reaccionar con 12 % de CS<sub>2</sub> (porcentaje en peso calculado basándose en el material formador de fibra) una disolución acuosa de glucanos que contenía 12,5 % de  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano con un  $DP_w$  de 800, así como 4,4 % en peso de NaOH. La viscosa así producida contiene 12,3 % en peso de material formador de fibra, 4,3 % en peso de NaOH y 1,24 % en peso de azufre. La disolución se hiló mediante una hilera de hilatura en un baño de regeneración que contenía 90 g/l de ácido sulfúrico, 330 g/l de sulfato de sodio y 45 g/l de sulfato de cinc. La hilera de hilatura tenía 1053 orificios con 50  $\mu$ m de diámetro. A la disolución de hilatura de viscosa se añadió 1 % de un coadyuvante que contenía nitrógeno. Para lograr una resistencia de fibra correspondiente se realiza un estiramiento en el segundo baño (92 °C, 15 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de aproximadamente 75 %. La velocidad de extracción asciende a 27 m/min. Las propiedades de las fibras obtenidas se especifican en la Tabla 1:

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

Tabla 1

Ejemplo	Título dtex	FFk cN/tex	FDk %
Ejemplo 1	1,7	17,3	19,1
Ejemplo 2	1,3	23,4	16,3
Ejemplo 3	1,5	21,8	18,1

FFk resistencia de fibra, acondicionada

FDk alargamiento de fibra, acondicionado

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la producción de una fibra de polisacárido cuya sustancia formadora de fibra es  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano, caracterizado por que el procedimiento es un procedimiento de viscosa modificado, en el que se utiliza como máximo 30 % en peso de CS2 referido a la sustancia formadora de fibra.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano está constituido por al menos 90 % de unidades de hexosa y al menos 50 % de las unidades de hexosa están unidas mediante enlaces glucosídicos  $\alpha(1\rightarrow3)$ .
3. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, en el que la fibra es una fibra cortada o un filamento continuo.
- 10 4. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, en el que se utiliza preferiblemente menos de 25 % en peso de CS2, con especial preferencia menos de 15 % en peso de CS2 referido a la sustancia formadora de fibra.
5. Fibra de polisacárido, producida según un procedimiento de viscosa modificado, caracterizada por que la sustancia formadora de fibra es  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano, en donde en el procedimiento de viscosa modificado se utiliza como máximo 30 % en peso de CS2 referido a la sustancia formadora de fibra.
- 15 6. Fibra según la reivindicación 5, en donde el  $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano está constituido por al menos 90 % de unidades de hexosa y al menos 50 % de las unidades de hexosa están unidas por enlaces glucosídicos  $\alpha(1\rightarrow3)$ .
7. Fibra según las reivindicaciones 5 o 6, en donde la fibra es una fibra cortada o un filamento continuo.
8. Uso de la fibra según la reivindicación 5 para la producción de productos textiles como hebras, tejidos de telar, géneros de mallas o géneros de punto..
- 20 9. Uso de la fibra según la reivindicación 5 para la producción de telas no tejidas, artículos de higiene, especialmente tampones, protegeslips y pañales, y demás productos no tejidos absorbentes y papeles.
10. Uso según las reivindicaciones 8 o 9, en donde la fibra es una fibra cortada o un filamento continuo.