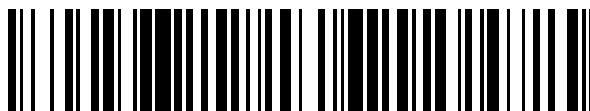


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 746**

51 Int. Cl.:

C08B 37/00 (2006.01)

D01D 5/06 (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/AT2014/000122**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014** **WO14201481**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2014** **E 14747794 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018** **EP 3010941**

54 Título: **Procedimiento para la producción de fibras de sacárido**

30 Prioridad:

18.06.2013 AT 4902013

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

14.05.2019

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 2 712 746 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

Procedimiento para la producción de fibras de sacárido

La presente invención se refiere a un procedimiento de disolución directa para la producción de fibras de polisacárido que contienen $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano como sustancia formadora de fibra, con disolución de sosa cáustica como disolvente.

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 (CS₂).

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.

La gran desventaja de todos los procedimientos de viscosa es la utilización de CS₂, que debe ser recuperado con gran complejidad.

El nombre genérico "fibras de lyocell" fue asignado por la BISFA a fibras de celulosa que se produjeron a partir de disoluciones en un disolvente orgánico sin la formación de un derivado.

Sin embargo, hasta ahora solo se ha impuesto un procedimiento para la producción a escala industrial de fibras del tipo lyocell y concretamente el procedimiento de óxido de amina. En este procedimiento, se usa un óxido de amina terciaria como disolvente, preferiblemente N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO).

Se conocen desde hace tiempo los óxidos de amina terciaria como disolventes alternativos para la celulosa. Por el documento US 2.179.181 se conoce, por ejemplo, que los óxidos de amina terciaria son capaces de disolver pulpa sin derivatización y que a partir de estas disoluciones se pueden producir cuerpos moldeados celulósicos como, por ejemplo, fibras. En el documento US 3.447.939 se describen óxidos de amina cíclicos como disolventes para la celulosa.

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. Así, entre otros, el documento EP 356 419 B1 describe la producción de disolventes y el documento EP 584 318 B1 la hilatura de dichas disoluciones de celulosas en óxidos de amina terciaria que contienen agua.

El procedimiento de lyocell es como procedimiento de disolución directa esencialmente más seguro que el procedimiento de viscosa desde el punto de vista ecológico, pero tiene desventajas de ingeniería de procesos debido a la necesidad económica de un cierre de ciclo casi completo, ya que se pueden acumular sustancias en los ciclos.

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.

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 o de lyocell con NMMO como disolvente. El procedimiento de óxido de amina requiere una compleja recirculación del disolvente, que se debe recuperar en un porcentaje muy alto. Sin embargo, las fibras producidas según el documento WO 2013/052730 A1, especialmente en los Ejemplos 1 a 3, solo presentan una baja resistencia de 0,8 gramos por denier.

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

Objetivo

Por tanto, el objetivo consistió, en comparación con este estado de la técnica, en poner a disposición un procedimiento de disolución directa alternativo para la producción de fibras de polisacárido que prescindiera del CS₂ necesario en el procedimiento de viscosa y del cierre de ciclo necesario de un procedimiento de lyocell.

Descripción de la invención

La solución del objetivo anteriormente descrito consiste en un nuevo procedimiento de disolución directa para la producción de una fibra de polisacárido cuya sustancia formadora de fibra es $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano, basándose el procedimiento de disolución directa en disolución de sosa cáustica.

Por tanto, es objeto de la presente invención, por una parte, un procedimiento para la producción de una fibra de polisacárido cuya sustancia formadora de fibra sea $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano, siendo el procedimiento un procedimiento de disolución directa y siendo el disolvente disolución de sosa cáustica.

Se comprobó sorprendentemente que los baños de hilatura habituales, como se utilizan en el procedimiento de viscosa (estos contienen aproximadamente 100 g/l de H₂SO₄ y aproximadamente 250 g/l de Na₂SO₄), proporcionan resultados muy malos, pero que otras dos composiciones de baños de hilatura muy diferentes proporcionan resultados claramente mejores.

1. Hilatura a alto ácido: se comprobó que al aumentar la concentración de ácido sulfúrico en el baño de hilatura mejora claramente la formación de hilos y la capacidad para ser estirado del hilo regenerado. El intervalo investigado con buen comportamiento de hilatura comprende desde 200 hasta 500 gramos de ácido sulfúrico por litro de baño de hilatura.

2. Hilatura a bajo ácido: el segundo intervalo de hilatura, que mostró una seguridad de hilatura claramente mejor, se encuentra a concentraciones de ácido muy bajas por debajo de 60 gramos por litro de baño de hilatura, preferiblemente 20 - 60 g/l. También se alcanzan buenos resultados con un sistema de dos baños en el que el primer baño presenta contenidos de sales muy altos y una concentración de ácido muy baja, por lo que el hilo hilatura solo coagula inicialmente y solo se regenera en el segundo baño ácido de regeneración.

Por tanto, en una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la concentración de H₂SO₄ en el baño de hilatura oscila entre 200 y 500 g/l.

Por tanto, en una segunda forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la concentración de H₂SO₄ en el baño de hilatura oscila entre 20 y 60 g/l.

En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la fibra hilada se estira a continuación en un baño ácido de regeneración.

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

El término "fibra" comprende tanto fibras cortadas con longitud de corte definida como también filamentos continuos. Todos los principios descritos a continuación son válidos en principio tanto para las fibras cortadas como también para los filamentos continuos.

El título de fibra individual de las fibras 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 oscila 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 oscila entre 50 y 10.000, preferiblemente entre 50 y 3.000.

5 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 $\alpha(1\rightarrow3)$.

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

1. Producción de una disolución de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano en disolución diluida de sosa cáustica

2. 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 en un baño ácido de regeneración y tratamiento posterior.

15 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.

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.

20 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 $\alpha(1\rightarrow3)$.

Las fibras obtenidas se pueden usar para la producción de productos textiles como hebras, tejidos de telar, géneros de mallas o géneros de punto, así como también 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.

25 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, como se especifica en las reivindicaciones.

Ejemplos

30 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).

Ejemplo 1:

35 Se enfrió hasta 3 °C, se filtró y se desaireó una disolución acuosa de glucanos que contenía 9 % de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano con un DP_w de 800, así como 4,5 % en peso de NaOH. La disolución se hiló mediante una hilera de hilatura en un baño de hilatura a 35 °C, que contenía 300 g/l de ácido sulfúrico y 50 g/l de sulfato de sodio. La hilera de hilatura tenía 53 orificios con 50 μ m de diámetro. Para lograr una resistencia de fibra correspondiente se realizó un estiramiento en el baño de regeneración (97 °C, 25 g/l de H₂SO₄). La velocidad de extracción ascendió a 30 m/min. Las propiedades de las fibras obtenidas se especifican en la Tabla 1:

Ejemplo 2:

40 Se enfrió hasta 0 °C, se filtró y se desaireó una disolución acuosa de glucanos que contenía 9 % de $\alpha(1\rightarrow3)$ -glucano con un DP_w de 1000, así como 4,8 % en peso de NaOH. La disolución se hiló mediante una hilera de hilatura en un baño de hilatura a 20 °C, que contenía 35 g/l de ácido sulfúrico, 280 g/l de sulfato de sodio y 45 g/l de sulfato de cinc. La hilera de hilatura tenía 53 orificios con 40 μ m de diámetro. Para lograr una resistencia de fibra correspondiente se realizó un estiramiento en el baño de regeneración (92 °C, 55 g/l de H₂SO₄). La velocidad de extracción ascendió a 25 m/min. 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	15,3	11,1
Ejemplo 2	1,7	19,1	9,2

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 disolución directa y el disolvente es disolución de sosa cáustica.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración de NaOH en la disolución de hilatura oscila entre 4,0 y 5,5 % en peso, referido a la cantidad total de la disolución de hilatura.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración de H₂SO₄ en el baño de hilatura oscila entre 200 y 500 g/l.
- 10 4. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la concentración de H₂SO₄ en el baño de hilatura oscila entre 20 y 60 g/l.
5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la fibra hilada se estira a continuación en un baño ácido de regeneración.
6. 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 por enlaces glucosídicos $\alpha(1\rightarrow3)$.
- 15 7. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, en el que la fibra es una fibra cortada o un filamento continuo.