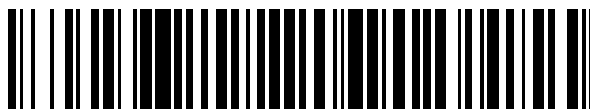


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 181**

51 Int. Cl.:

C08B 37/00 (2006.01)

C08L 5/00 (2006.01)

D01F 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.08.2016 PCT/US2016/049194**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.03.2017 WO17040369**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.08.2016 E 16760889 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3341417**

54 Título: **Bencil-alfa-(1,3)-glucano y fibras del mismo**

30 Prioridad:

28.08.2015 US 201562211236 P
28.08.2015 US 201562211217 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.04.2020

73 Titular/es:

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
Chestnut Run Plaza, 974 Centre Road, P.O. Box
2915
Wilmington, DE 19805, US

72 Inventor/es:

JOHNSON, ROSS S.;
BEHABTU, NATNAEL;
BRIEGEL, ALICIA C. y
MCADAMS III, HUGH P.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 753 181 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

Bencil-alfa-(1,3)-glucano y fibras del mismo

Referencia cruzada a las solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de las solicitudes de patente de EE.UU. N° 62/211.236 y 62/211.217, cada una presentada el 28 de agosto, 2015.

Campo de la descripción

La presente descripción se dirige al bencil α -(1→3)-glucano y a una fibra que comprende bencil α -(1→3)-glucano. El bencil α -(1→3)-glucano es un derivado bencilado del poli- α -(1→3)-glucano y presenta propiedades que lo distinguen del poli- α -(1→3)-glucano.

Antecedentes de la descripción

Los polisacáridos son una clase importante de polímero que se conocen desde hace siglos. Uno de los polisacáridos más importante industrialmente es la celulosa. En particular, el algodón, una forma muy pura de celulosa natural, es muy conocido por sus propiedades beneficiosas en aplicaciones textiles. La celulosa y el almidón, ambos basados en cadenas moleculares de polianhidroglucosa son los polímeros más abundantes en la tierra y tienen una gran importancia comercial. Dichos polímeros ofrecen materiales que son medioambientalmente benignos a lo largo de todo su ciclo de vida y se construyen a partir de energía y fuentes de materias primas renovables.

El término "glucano" se refiere a un polisacárido que comprende unidades de monómero glucosa que están unidas de ocho formas posibles. La celulosa es un glucano. Dentro de un polímero de glucano, las unidades monómeras que se repiten pueden estar unidas en una variedad de configuraciones que siguen un patrón de encadenamiento. La naturaleza del patrón de encadenamiento depende, en parte, en cómo se cierra el anillo cuando un anillo de aldohexosa se cierra para formar un hemiacetal. La forma de cadena abierta de la glucosa (una aldohexosa) tiene cuatro centros asimétricos. Por lo tanto, hay 2^4 o 16 formas posibles de cadena abierta de las cuales la D y L glucosa son dos. Cuando el anillo se cierra, se crea un nuevo centro asimétrico en C1 haciendo así 5 carbonos asimétricos. Dependiendo de cómo se cierra el anillo, se puede formar para la glucosa, polímero unido por α -(1→4), p. ej., almidón, o polímero unido por β -(1→4), p. ej., celulosa, tras la condensación adicional a polímero. La configuración en C1 en el polímero determina si es un polímero de unión alfa o beta, y los números entre paréntesis después del alfa o beta se refieren a los átomos de carbono por los cuales tiene lugar el encadenamiento.

Las propiedades que presenta un polímero de glucano están determinadas por el patrón de encadenamiento. Por ejemplo, las propiedades muy diferentes de la celulosa y el almidón están determinadas por la respectiva naturaleza de sus patrones de encadenamiento. El almidón contiene amilosa y amilopectina y está formado de glucosa unida por α -(1→4). El almidón tiende a ser parcialmente soluble en agua y forma artículos frágiles. Por otra parte, la celulosa consiste en glucosa unida por β -(1→4), y forma un material estructural excelente que es tanto cristalino como hidrófobo, y se usa habitualmente para aplicaciones textiles tales como fibra de algodón, así como para estructuras en forma de madera.

Recientemente, el polímero de α -(1→3)-glucano, caracterizado por enlaces glicósido α -(1→3), se ha aislado poniendo en contacto una disolución acuosa de sacarosa con la glucosiltransferasa GtfJ aislada de *Streptococcus salivarius*. O'Brien, patente de EE.UU. N° 7.000.000, describe un procedimiento para preparar fibra a partir de disoluciones cristalinas líquidas de poli- α -(1→3)-glucano acetilado. La fibra así preparada después se desacetilaba dando como resultado una fibra de poli- α -(1→3)-glucano. Aunque se conocen algunas fibras de α -(1→3)-glucano, las fibras producidas a partir de este no cumplen algunos de los requisitos de uso final. Las fibras tienen alta retención de agua lo que disminuye la resistencia en húmedo y el módulo en húmedo haciéndolas más débiles que las fibras secas. El perfil de solubilidad del α -(1→3)-glucano a menudo requiere el uso de una sal, tal como cloruro de litio y/o cloruro de calcio, para aumentar la solubilidad en disolventes como la dimetilacetamida. La adición de sal aumenta la complejidad del proceso de hilado.

Son necesarias todavía fibras de α -(1→3)-glucano que tengan mayor solubilidad y mejores propiedades.

Resumen de la descripción

La presente descripción se refiere a bencil α -(1→3)-glucano, a composiciones del mismo y mezclas de bencil α -(1→3)-glucano con uno o más polímeros.

En algunas realizaciones, el bencil α -(1→3)-glucano puede tener un grado de sustitución en el intervalo de 0,01 a 3,0.

En otras realizaciones, el bencil α -(1→3)-glucano puede tener unidades repetitivas en donde las unidades repetitivas de glucosa comprenden más de o igual a 50 por ciento de enlaces α -(1→3)-glucósido.

En otras realizaciones, el grupo bencilo está sustituido con uno o más de halógeno, un ciano, un éster, una amida, un grupo éter, un grupo alquilo C₁ a C₆, un grupo arilo, un grupo alqueno C₂ a C₆, un grupo alquino C₂ a C₆, o una de sus combinaciones.

En otras realizaciones, la composición de bencil α -(1→3)-glucano comprende uno o más disolventes.

- 5 En otras realizaciones, el uno o más disolventes son dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, dimetilformamida, piridina, 1-metil-2-pirrolidinona o una de sus combinaciones.

En otras realizaciones, la descripción se refiere a mezclas de bencil α -(1→3)-glucano y uno o más polímeros.

En otras realizaciones, el uno o más polímeros son poliaramida, poliacrilonitrilo, celulosa, o una de sus combinaciones.

- 10 La presente descripción también se refiere a fibras que comprenden bencil α -(1→3)-glucano.

En otras realizaciones, la descripción se refiere a fibras que comprenden mezclas de bencil α -(1→3)-glucano y uno o más polímeros.

En otras realizaciones, el uno o más polímeros son poliaramida, poliacrilonitrilo, celulosa, o una de sus combinaciones.

- 15 En una realización, la descripción se refiere a una fibra que comprende bencil α -(1→3)-glucano, en donde la fibra es una mezcla de bencil α -(1→3)-glucano con uno o más polímeros, y en donde el uno o más polímeros son poliaramida, poliacrilonitrilo, celulosa, o una de sus combinaciones.

La descripción también se refiere a un método que comprende:

- 1) proporcionar una disolución de bencil α -(1→3)-glucano en un disolvente;
20 2) hacer que la disolución fluya a través de una hilera; y
3) separar al menos una parte del disolvente.

La descripción también se refiere a un artículo que comprende fibra que comprende bencil α -(1→3)-glucano.

En otras realizaciones, el artículo es una alfombra, un producto textil, tela, hilo o ropa.

Descripción detallada del descubrimiento

- 25 Como se usa en la presente memoria, el término "realización" o "descripción" no se pretende que sea limitante, sino que se aplica en general a cualquiera de las realizaciones definidas en las reivindicaciones o descritas en la presente memoria. Estos términos se usan de forma intercambiable en la presente memoria.

Salvo que se describa otra cosa, los términos "un" y "una" como se usan en la presente memoria, se pretende que abarquen una o más (es decir, al menos una) de una característica mencionada.

- 30 Las características y ventajas de la presente descripción serán entendidas más fácilmente por los expertos en la técnica a partir de la lectura de la siguiente descripción detallada. Hay que apreciar que algunas características de la descripción, que por claridad, se describen antes y más adelante en el contexto de realizaciones separadas, también se pueden proporcionar en combinación en un elemento individual. A la inversa, varias características de la descripción que por brevedad, se describen en el contexto de una sola realización, también se pueden proporcionar por separado o en cualquier subcombinación. Además, las referencias al singular también pueden incluir el plural (por ejemplo, "un" y "una" se pueden referir o uno o más) salvo que el contexto exponga específicamente otra cosa.

- 35 El uso de valores numéricos en los diferentes intervalos especificados en esta solicitud, salvo que se indique expresamente lo contrario, se establecen como aproximaciones como si los valores mínimos y máximos dentro de los intervalos establecidos estuvieran ambos precedidos por la palabra "aproximadamente". De esta forma, se pueden usar ligeras variaciones por encima y por debajo de los intervalos establecidos para lograr sustancialmente los mismos resultados que los valores dentro de los intervalos. Además, la descripción de estos intervalos está pensada como un intervalo continuo que incluye todos y cada uno de los valores entre los valores mínimo y máximo.

Como se usa en la presente memoria:

- 45 El término " α -(1→3)-glucano" se refiere a un polímero que tiene enlaces α -(1→3)-D-glucósido, en donde los enlaces α -(1→3)-D-glucósido comprenden más de o igual a 50% de los enlaces glucósido en el polímero.

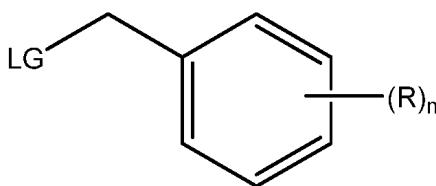
La expresión "bencil α -(1→3)-glucano" se refiere a un polímero de α -(1→3)-glucano en donde al menos uno de los grupos hidroxilo en el polímero se ha modificado mediante un grupo bencilo.

Se ha encontrado que el bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano tiene una mayor solubilidad en ciertos disolventes polares, por ejemplo, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, dimetilformamida, piridina, 1-metil-2-pirrolidinona o una de sus combinaciones.

El bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se puede producir por bencilación del α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano. El α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se puede producir, por ejemplo, por métodos descritos en la patente de EE.UU. 7.000.000, poniendo en contacto una disolución acuosa de sacarosa con la glucosiltransferasa gtfJ aislada de *Streptococcus salivarius*. En una alternativa a dicho método, la gtfJ es generada por *E. coli* genéticamente modificada.

Producido usando métodos conocidos, el α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano contiene más de o igual a 50% de enlaces α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucósido. En otras realizaciones, el α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano contiene más de o igual a 60% o 70% o 75% u 80% u 85% o 90% o 95% o 96% o 97% o 98% o 99% de enlaces α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucósido. Adicionalmente, pueden estar presentes otros enlaces glucósido, por ejemplo, enlaces α -(1 $\rightarrow$ 4), α -(1 $\rightarrow$ 6), β -(1 $\rightarrow$ 2), β -(1 $\rightarrow$ 3), β -(1 $\rightarrow$ 4), β -(1 $\rightarrow$ 6) glucósido o cualquiera de sus combinaciones. El α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano también puede tener un peso molecular medio numérico en el intervalo de 10.000 a 2.000.000 daltons. En otras realizaciones, el peso molecular medio numérico está en el intervalo de 20.000 a 1.500.000, o de 30.000 a 1.250.000, o de 40.000 a 1.000.000, o de 50.000 a 1.000.000, o de 50.000 a 750.000, o de 50.000 a 500.000 daltons. Los pesos moleculares medios numérico y ponderado como se usan en la presente memoria, y salvo que se especifique otra cosa, se midieron por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) en dimetilsulfóxido y las unidades son el Daltons y kilodaltons.

El α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se puede bencilar por desprotonación de uno o más de los grupos hidroxilo usando una base, por ejemplo, hidróxido sódico, hidróxido potásico, alcóxido sódico, alcóxido potásico o hidruro sódico, seguido de tratamiento con un agente de bencilación, por ejemplo, un haluro de bencilo. El grupo bencilo del agente de bencilación puede estar opcionalmente sustituido con uno o más de halógeno, un ciano, un éster, una amida, un grupo éter, un grupo alquilo C₁ a C₆, un grupo arilo, un grupo alqueno C₂ a C₆, un grupo alquino C₂ a C₆, o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones, el agente de bencilación puede ser:



donde LG es un grupo lábil, por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro; R es halógeno, ciano, éster, amida, éter, alquilo C₁ a C₆, arilo, alqueno C₂ a C₆, alquino C₂ a C₆; y n es 1, 2, 3, 4 o 5. El halógeno puede ser fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro. El éster puede ser bencil-C(O)O-R1, o el éster puede ser bencil-OC(O)-R1, en donde el grupo R1 es un grupo alquilo C₁ a C₆ o un grupo arilo. El éter puede ser un éter de alquilo C₁ a C₆ o un éter arilo. La amida puede ser bencil-C(O)N(R₂)₂ o bencil-N(R₂)(O)C-, en donde cada R₂ es independientemente hidrógeno o alquilo C₁ a C₆. En cada uno de los ejemplos anteriores, el término "bencilo" se refiere al agente de bencilación.

El polímero de α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano tiene 3 grupos hidroxilo por unidad repetitiva. Por lo tanto, la cantidad de agente de bencilación que se puede usar es suficiente para producir un grado de sustitución que tiene un valor máximo de 3,0. La frase "grado de sustitución" significa el número medio de grupos sustituyentes, por ejemplo, grupos bencilo unidos por unidad repetitiva del polímero de α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano. Por ejemplo, un grado de sustitución de 0,5 significa que, como media un grupo hidroxilo por 2 unidades repetitivas está sustituido con un grupo bencilo. Un grado de sustitución de 3 significa que todos los grupos hidroxilo del polímero de α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano están sustituidos. En algunas realizaciones, el grado de sustitución está en el intervalo de 0,1 a 0,6. En otras realizaciones, el grado de sustitución está en el intervalo de 0,1 a 0,5, o de 0,01 a 1,0, o de 0,2 a 0,45, o de 0,4 a 0,6. En otras realizaciones más, el bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano puede tener un grado de sustitución que puede estar entre, y opcionalmente incluye, cualesquiera dos de los siguientes valores: 0,01, 0,02, 0,03, 0,04, 0,05, 0,06, 0,07, 0,08, 0,09, 0,10, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14, 0,15, 0,16, 0,17, 0,18, 0,19, 0,20, 0,21, 0,22, 0,23, 0,24, 0,25, 0,26, 0,27, 0,28, 0,29, 0,30, 0,31, 0,32, 0,34, 0,35, 0,36, 0,37, 0,38, 0,39, 0,40, 0,41, 0,42, 0,43, 0,44, 0,45, 0,46, 0,47, 0,48, 0,49, 0,50, 0,51, 0,52, 0,53, 0,54, 0,55, 0,56, 0,57, 0,58, 0,59, 0,60, 0,65, 0,70, 0,75, 0,80, 0,85, 0,90, 0,95, 1,0, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9 o 3,0. El grado de sustitución como se determina en la presente memoria es por integración de los picos de un espectro de RMN de carbono-13, o por análisis de RMN ¹H de una muestra despolimerizada de bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano. En otras realizaciones, también se puede usar RMN de protón y/o RMN de protón bidimensional. Salvo que se exponga otra cosa en los ejemplos, el grado de sustitución se determinó por análisis de RMN de carbono-13.

La desprotonación puede tener lugar en presencia de una base y un disolvente acuoso, una base y un disolvente orgánico, o una base y una mezcla de un disolvente acuoso y orgánico. Los disolventes orgánicos adecuados pueden incluir, por ejemplo, dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, dimetilformamida, piridina, 1-metil-2-pirrolidinona o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones, el α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se puede añadir a una mezcla de la base y el disolvente. Opcionalmente, la mezcla se puede calentar. Después se puede añadir el agente de bencilación, por ejemplo, cloruro de bencilo. En un sistema acuoso, a medida que aumenta el grado de bencilación, precipita el bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano de la disolución, y se puede separar por filtración. Usando disolventes orgánicos, o variando

la temperatura o concentración, el grado de sustitución se puede aumentar por encima de 0,4. El bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se puede aislar usando técnicas conocidas, o se puede usar como está.

El bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano puede tener un peso molecular medio numérico en el intervalo de 10.000 a 2.000.000 daltons. En otras realizaciones, el peso molecular medio numérico está en el intervalo de 20.000 a 1.500.000, o de 30.000 a 1.250.000, o de 40.000 a 1.000.000, o de 50.000 a 1.000.000, o de 50.000 a 750.000, o de 50.000 a 500.000. Los pesos moleculares medios numérico y ponderado como se usan en la presente memoria, y salvo que se especifique otra cosa, se midieron por cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) en dimetilsulfóxido y las unidades son el Daltons o kilodaltons.

La presente descripción también se refiere a una composición que comprende bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano. En algunas realizaciones, la composición comprende bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano y un disolvente orgánico. El bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano tiene mayor solubilidad en disolventes orgánicos a 20°C, cuando se compara con la solubilidad del α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano en los mismos disolventes orgánicos a 20°C. En algunas realizaciones, el bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano forma una disolución en una concentración baja, se ha observado que al aumentar la concentración del bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano en el disolvente se forma un gel. El punto de gel puede variar por una serie de factores, que incluyen, por ejemplo, el disolvente orgánico, el grado de sustitución y el peso molecular del bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano. En algunas realizaciones, el punto de gel puede ser 30 por ciento en peso, basado en el peso total del bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano y el disolvente orgánico a 20°C. En otras realizaciones, el punto de gel puede ser 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 o 40 por ciento en peso, en donde los porcentajes en peso se basan en una cantidad de la cantidad total del bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano y el disolvente orgánico a 20°C. En otras realizaciones adicionales, el punto de gel puede ser mayor de 40 por ciento en peso. La composición de bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano puede comprender un disolvente acuoso, un disolvente orgánico o una de sus combinaciones. Los disolventes orgánicos pueden incluir, por ejemplo, disolventes polares tales como dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, dimetilformamida, piridina, 1-metil-2-pirrolidinona o una de sus combinaciones. En algunas realizaciones, la disolución de bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano está exenta de una sal. La frase "exenta de una sal" significa que una composición comprende menos de 5 por ciento en peso de la sal, basado en el peso total de la composición. En otras realizaciones, la composición comprende menos de 3 por ciento en peso, o menos de 2 por ciento en peso, o menos de 1 por ciento en peso, o menos de 0,5 por ciento en peso de la sal.

En algunas realizaciones, el bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se puede mezclar con uno o más polímeros. Los polímeros adecuados incluyen, por ejemplo, poliácridatos, poliaramidas, poli(fenilen-isoftalamida), poli(m-fenilen-isoftalamida) (también conocido como NOMEX®, disponible en DuPont Company, Wilmington, DE), poli(fenilen-tereftalamida), poli(p-fenilen-tereftalamida) (también conocido como KEVLAR®, disponible en DuPont Company, Wilmington, DE), polímeros de vinilo, polietileno, polipropileno, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, politetrafluoroetileno, poli(alfa-metilestireno), poli(ácido acrílico), poli(isobutileno), poli(acrilonitrilo), poli(ácido metacrílico), poli(metacrilato de metilo), poli(1-penteno), poli(1,3-butadieno), poli(acetato de vinilo), poli(2-vinil-piridina), 1,4-poliisopreno, 3,4-policloropreno, poliéteres, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), politrimetilenglicol, politetrametilenglicol, poliacetales, poliformaldehído, poliactaldehído; poliésteres, poli(3-propionato), poli(10-decanoato), poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de m-fenileno); poliamidas, policaprolactama, poli(11-undecanoamida), poli(hexametilen-sebacamida), poli(tetrametilen-m-bencenosulfonamida), polietereterecetona, polieterimida, poli(óxido de fenileno), poliamida (incluyendo poliureas), poliamidaimida, poliárido, polibencimidazol, poliéster (incluyendo policarbonatos), poliuretano, poliimida, polihidrazida, resinas fenólicas, polisilano, polisiloxano, policarbodiimida, poliimina, polímeros azo, polisulfuro, polisulfano, polisacáridos y sus derivados tales como polímeros celulósicos (p. ej., celulosa y sus derivados así como subproductos de la producción de celulosa tales como lignina) y polímeros de almidón (así como otros polímeros ramificados o no lineales, naturales o sintéticos). En algunas realizaciones, el bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se puede mezclar con almidón, celulosa incluyendo ésteres, éteres y copolímeros de injerto de la misma, poli(fenilen-isoftalamida), poli(fenilen-tereftalamida) o poli(acrilonitrilo). El uno o más polímeros pueden ser reticulables en presencia de un agente de reticulación multifuncional o reticulables tras exposición a radiación actínica u otro tipo de radiación. El uno o más polímeros pueden ser homopolímeros de cualquiera de los polímeros anteriores, copolímeros aleatorios, copolímeros de bloques, copolímeros alternados, tripolímeros aleatorios, tripolímeros de bloques, tripolímeros alternados o sus derivados (p. ej., copolímeros de injerto, ésteres o éteres de los mismos).

Las mezclas pueden comprender el bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano y el uno o más polímeros en una relación en peso en el intervalo de 0,01:99,99 a 99,99:0,01. En otras realizaciones, la relación en peso puede estar en el intervalo de 1:99 a 99:1, o de 5:95 a 95:5, o de 10:90 a 90:10, o de 20:80 a 80:20, o de 30:70 a 70:30, o de 40:60 a 60:40, o de 45:55 a 55:45.

El bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano o cualquiera de sus mezclas se puede hilar en fibras. Las fibras se pueden hilar a partir de disoluciones acuosas, disoluciones orgánicas o una mezcla tanto de disolventes acuosos como orgánicos. Si se usa una disolución acuosa del bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano, el grado de sustitución debe ser suficientemente bajo de modo que el bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano sea soluble. En algunas realizaciones, se puede usar bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano que tiene un grado de sustitución menor o igual a 0,2 para hilar fibras a partir de la disolución acuosa. En otras realizaciones, el grado de sustitución puede ser menor o igual a 0,25, o menor o igual a 0,3, o menor o igual a 0,35, o menor o igual a 0,4 para hilar fibras a partir de la disolución acuosa. Alternativamente, el bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se puede hilar a partir de una disolución orgánica. En otras realizaciones adicionales, las fibras de bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se pueden hilar a partir de una mezcla de disolventes tanto acuosos como orgánicos. La concentración del bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano en el disolvente debería estar en el intervalo de 5 a 30 por ciento en peso, por ejemplo, de 5

a 10, o de 5 a 15, o de 5 a 20, o de 5 a 25, o de 10 a 20, o de 10 a 30, o de 15 a 25, o de 15 a 30, basado en el peso total de la disolución. Por debajo de 5 por ciento en peso, la capacidad de formación de fibras de la disolución se degrada mientras que concentraciones por encima de 30 por ciento en peso son problemáticas, requiriendo técnicas cada vez más refinadas con el fin de formar las fibras.

- 5 Con grados de sustitución bajos, por ejemplo, menor o igual a 0,2 o 0,3 o 0,4, el bencil α -(1→3)-glucano puede ser soluble en la base acuosa usada para formar el producto. Si es soluble, entonces la disolución de bencil α -(1→3)-glucano se puede alimentar directamente a una hilera y templar la fibra resultante en un baño de coagulación, por ejemplo, un baño de coagulación ácido. Los coagulantes ácidos adecuados incluyen, por ejemplo, ácido acético glacial, ácido acético acuoso, ácido sulfúrico, combinaciones de ácido sulfúrico, sulfato de sodio y sulfato de cinc. En algunas realizaciones, el líquido coagulante se puede mantener a una temperatura en el intervalo de 0 a 100°C, y preferiblemente en el intervalo de 15 a 70°C. En algunas realizaciones, la extrusión se realiza directamente en el baño de coagulación ácido. En dicho caso, conocido en la técnica como "hilado en húmedo", la hilera está parcial o totalmente inmersa en el baño de coagulación ácido. Las hileras y equipo asociado deben estar contruidos de aleaciones resistentes a la corrosión tales como acero inoxidable o platino/oro. La fibra así coagulada después se puede pasar a un segundo baño proporcionado para neutralizar y/o diluir el ácido residual del primer baño de coagulación. El baño secundario preferiblemente contiene H₂O, metanol o disolución acuosa de NaHCO₃, o una mezcla de los mismos. En algunas realizaciones, el paquete de fibra enrollada se puede sumergir en uno o más baños de lavado neutralizantes durante un periodo de tiempo. También se puede usar una secuencia de baños que comprende cualquier combinación de agua, metanol o disolución acuosa de NaHCO₃.
- 10
- 15
- 20 Se puede usar cualquiera de los métodos conocidos para hilar fibras a partir de una disolución acuosa, una disolución orgánica o una mezcla de disolventes acuosos y orgánicos, por ejemplo, el hilado en húmedo, hilado en seco e hilado con cámara de aire son todos métodos útiles. En cada uno de estos métodos, una disolución del bencil α -(1→3)-glucano se fuerza a través de una hilera de uno solo o múltiples agujeros u otra forma de una hilera. Los agujeros de la hilera pueden tener cualquier forma de corte transversal, por ejemplo, redondo, plano, cuadrado, rectangular, un polígono o multilobulado. El bencil α -(1→3)-glucano después se puede pasar a un baño de coagulación en donde el baño de coagulación comprende un líquido coagulante que disuelve el disolvente, pero no el polímero, con el fin de formar la fibra de bencil α -(1→3)-glucano deseada. En algunas realizaciones, el hilo de bencil α -(1→3)-glucano se pasa primero por una capa no coagulante inerte, por ejemplo, aire en forma de una cámara de aire, antes de la introducción en el baño de coagulación. En otras realizaciones, el material se puede extruir directamente en un baño de coagulación. En general, el método comprende:
- 25
- 30

- 1) proporcionar una disolución del bencil α -(1→3)-glucano;
- 2) hacer que la disolución fluya a través de una hilera; y
- 3) separar al menos una parte del disolvente.

- 35 La disolución de bencil α -(1→3)-glucano puede ser del propio bencil α -(1→3)-glucano, o puede ser una mezcla de bencil α -(1→3)-glucano con uno o más polímeros. En algunas realizaciones, el uno o más polímeros pueden ser cualquiera de los mencionados antes como adecuados para usar en la mezcla. En otras realizaciones, el uno o más polímeros pueden ser poli(fenilen-isoftalamida), poli(fenilen-tereftalamida), poliacrilonitrilo, celulosa o una de sus combinaciones.

- 40 Las fibras de bencil α -(1→3)-glucano se pueden usar para producir un artículo. En algunas realizaciones, el artículo puede ser una alfombra, un producto textil, tela, hilo o ropa.

Realizaciones no limitantes de la descripción en la presente memoria incluyen:

1. Bencil α -(1→3)-glucano.
 2. Una composición que comprende bencil α -(1→3)-glucano.
 3. El bencil α -(1→3)-glucano de la realización 1 o 2, en donde el bencil α -(1→3)-glucano tiene un grado de sustitución en el intervalo de 0,01 a 3,0.
 4. El bencil α -(1→3)-glucano de una cualquiera de las realizaciones 1, 2 o 3, en donde el bencil α -(1→3)-glucano tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 10.000 a 2.000.000 daltons.
 5. El bencil α -(1→3)-glucano de una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3 o 4, en donde las unidades repetitivas de glucosa comprenden más de o igual a 50% de enlaces α -(1→3)-glucósido.
 6. El bencil α -(1→3)-glucano de una cualquiera de las realizaciones 1, 2, 3, 4, 5 o 6, en donde el grupo bencilo está sustituido con uno o más de un halógeno, un ciano, un éster, una amida, un grupo éter, un grupo alquilo C₁ a C₆, un grupo arilo, un grupo alqueno C₂ a C₆, un grupo alquino C₂ a C₆, o una de sus combinaciones.
 7. La composición de la realización 2, en donde la composición comprende además un disolvente.
- 45
- 50

8. La composición de la realización 7, en donde el disolvente es dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, dimetilformamida, piridina, 1-metil-2-pirrolidinona o una de sus combinaciones.

9. Una mezcla que comprende bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano y uno o más polímeros.

5 10. La mezcla de la realización 9, en donde el uno o más de otros polímeros son poliaramida, poliacrilonitrilo, celulosa, o una de sus combinaciones.

11. Una fibra que comprende una cualquiera de las composiciones o mezclas de bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano de cualquier realización 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10.

12. Un artículo que comprende la fibra de la realización 11.

13. El artículo de la realización 12, en donde el artículo es una alfombra, un producto textil, una tela, hilo o ropa.

10 Ejemplos

Salvo que se indique otra cosa, todos los ingredientes están disponibles en Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri.

Ejemplo 1: Preparación de α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano

15 El α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se preparó de una forma similar a la descrita en la patente de EE.UU. 8.871.474, Ejemplo 18. El α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano tenía un peso molecular medio numérico de 114.100 daltons.

Ejemplo 2: Preparación de bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano

20 Se añadió a agua desionizada (1,5 litros) con agitación en una caldera de 4 litros α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano (250 gramos, 87,5 por ciento en peso), agua desionizada (500 ml), y disolución acuosa de NaOH (500 ml, 28,1 por ciento en peso). La disolución se agitó durante 13 horas a temperatura ambiente. Se añadió cloruro de bencilo (265 mililitros (ml)) y la disolución se calentó a 90°C durante 3 horas. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y el producto se aisló por filtración con vacío. El polímero se purificó lavando con agua hasta pH 7 y después con acetona hasta que el filtrado era incoloro. El polímero se secó en un horno con vacío a temperatura ambiente dando el bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano en forma de un sólido de color beige claro (150,2 g, no optimizado). El grado de sustitución (DoS=0,44) se determinó por RMN ¹³C cuantitativo en dimetilsulfóxido-d₆/D₂O 90/10 (v/v) con 3 por ciento en peso de LiCl. La cromatografía de exclusión por tamaño en dimetilsulfóxido con 2 por ciento en peso de LiCl indicaba un peso molecular medio numérico de 84 kDa (kilodaltons) y un peso molecular medio ponderado de 147 kDa.

Ejemplo 3: Preparación de bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano

30 Se añadió a N,N-dimetilacetamida (60 ml) con agitación α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano (2,43 g, 87,5 por ciento en peso de sólidos). La mezcla se calentó a 100°C durante 0,5 h y se enfrió a 90°C. Se añadió disolución acuosa de NaOH (6 ml, 20 por ciento en peso) a la reacción y se agitó durante 30 minutos. Se añadió cloruro de bencilo (3,5 ml) y la reacción se agitó durante 5 horas a 90°C. La reacción se enfrió a 20°C y se vertió en metanol con agitación. El precipitado se aisló por filtración y se purificó lavando con agua hasta que el pH del filtrado era neutro, seguido de metanol hasta que el filtrado era transparente. El producto se secó en un horno con vacío a temperatura ambiente dando un sólido de color beige claro (1,36 g). El grado de sustitución (DoS=0,07) se determinó por espectroscopía de RMN ¹H en NaOD/D₂O al 4,5% en peso.

Ejemplo 4: Preparación de 4-etilbencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano

40 Se añadió en agua desionizada (33 ml) con agitación α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano (4,99 g, 87,5 por ciento en peso de sólidos) y disolución acuosa de NaOH (17 ml, 14,7 por ciento en peso). La mezcla se agitó hasta que el α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se disolvió (~1 hora) y después se calentó a 90°C. Se añadió cloruro de 4-etilbencilo (6,2 ml) y la reacción se agitó durante 6 horas adicionales a 90°C. La reacción se enfrió a 20°C y se vertió en acetona (50 ml) con agitación. El precipitado se aisló por filtración con vacío. El producto se purificó mezclando con agua hasta que el pH del filtrado era neutro y después acetona hasta que el filtrado era incoloro. El producto se secó en un horno con vacío a temperatura ambiente, dando un sólido de color beige claro (1,46 g). El grado de sustitución (DoS = 0,13) se calculó por espectroscopía de RMN ¹H en dimetilsulfóxido-d₆.

45 Ejemplo 5: Preparación de 4-clorobencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano

50 Se añadió en agua desionizada (33 ml) con agitación α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano (5,04 g, 87,5 por ciento en peso de sólidos) seguido de disolución acuosa de NaOH (17 ml, 14,7 por ciento en peso). La mezcla se agitó hasta que el α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano se disolvió (~1 hora) y después se calentó a 90°C. Se añadió cloruro de 4-clorobencilo (5,25 ml) y la reacción se agitó durante 6,5 horas adicionales a 90°C. La reacción se enfrió a 20°C y el producto se aisló por filtración a vacío. El polímero se purificó mezclando con agua hasta que el pH del filtrado era neutro y después acetona hasta que el filtrado era incoloro. El producto se secó en un horno con vacío a temperatura ambiente dando un sólido de color amarillo claro (2,48 g). El grado de sustitución (DoS = 0,39) se calculó por espectroscopía de RMN

^1H en dimetilsulfóxido- d_6 .

Ejemplo 6: Preparación de bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano

En una caldera de 4 litros se añadió agua desionizada (2,5 litros), NaOH (140,5 g), y α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano (250 g, 87,5 por ciento en peso). La disolución se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente y se añadió cloruro de bencilo (265 ml). La reacción se calentó a 90°C durante 6 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. La reacción se mezcló con acetona y el precipitado se aisló por filtración a vacío. El polímero se purificó lavando con acetona y agua hasta que el filtrado era incoloro. Se llevó a cabo purificación adicional disolviendo el polímero en dimetilsulfóxido y precipitación en acetona. El precipitado se lavó con acetona hasta que el filtrado era incoloro. El polímero se secó en un horno con vacío a temperatura ambiente dando el bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano en forma de un sólido de color beige claro (153,6 g). El grado de sustitución (DoS=0,47) se calculó por RMN ^1H en dimetilsulfóxido- $\text{d}_6/\text{D}_2\text{O}$ 90/10 (v/v) con 3% de LiCl.

Ejemplo 7: Preparación de fibras de bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano

Se disolvieron 30 gramos del bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano preparado en el Ejemplo 6 en 90 gramos de dimetilacetamida. La disolución se dejó reposar durante la noche. Después la mezcla se cribó varias veces a través de un tamiz de acero inoxidable de n° de malla 325. El material cribado después se hiló a través de 10 hileras de 1,02 milímetros (0,004 pulgadas) de diámetro directamente en un baño de coagulación que contenía agua a 22°C y se recogió en una bobina para dar fibras de bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano en forma de un hilo fundido.

Ejemplo 8: Preparación de bencil α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano

En una caldera de 4 litros se añadió agua desionizada (1,5 litros), α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano (250 g, 88,9% en peso de sólidos) con agitación y disolución acuosa de NaOH (112,5 g en 500 ml de agua desionizada). Después de disolución del α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano (~ 1 hora), se añadió bromuro de bencilo (201 ml) y la reacción se calentó a 55°C durante 1,5 horas, se enfrió a 40°C, y el pH se ajustó a 7,0 usando ácido acético glacial. El precipitado se aisló por filtración a vacío. El sólido se purificó mezclando en $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (90/10 v/v) dos veces seguido de mezcla en metanol (5 veces). El producto se secó en un horno con vacío a temperatura ambiente dando un sólido de color blanco (257,44 g, 95% de rendimiento). El grado de sustitución (DoS = 0,39) se determinó por espectroscopía de RMN ^1H (se agitaron 27,8 mg en 1,0 ml de TFA 5 M en D_2O durante la noche a 90°C para despolimerizar el producto, los sólidos finos se separaron por centrifugación, y se registró el espectro. Los protones aromáticos de bencilo se integraron frente a los protones de glucosa no anoméricos para determinar el grado de sustitución). El peso molecular se determinó por cromatografía de exclusión por tamaño (fase móvil 0,25% de LiCl/DMAc); el producto tenía un peso molecular medio numérico de 85 kDa (kilodaltons) y un peso molecular medio ponderado de 153 kDa.

Ejemplo 9: Preparación de bencil glucano

En una caldera de 1 litro se añadió agua desionizada (400 ml), α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano (50 g, 88,9% en peso de sólidos) con agitación y disolución acuosa de NaOH (25 g en 100 ml de agua desionizada). Después de disolución del α -(1 $\rightarrow$ 3)-glucano (~ 1 hora), se añadió bromuro de bencilo (55 ml) y la reacción se calentó a 55°C durante 75 minutos, se enfrió a 40°C, y el pH se ajustó a 7,0 usando ácido acético glacial. El precipitado se aisló por filtración con vacío. El sólido se purificó mezclando en H_2O (2x), $\text{H}_2\text{O}/\text{acetona}$ 25/75, $\text{H}_2\text{O}/\text{acetona}$ 50/50, $\text{H}_2\text{O}/\text{acetona}$ 75/25, $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 50/50, $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 75/25, y MeOH (3x). El producto se secó en un horno con vacío a temperatura ambiente dando un sólido de color blanco (51,92 g, 87% de rendimiento). El grado de sustitución (DoS = 0,59) se determinó por espectroscopía de RMN ^1H (se agitaron 25,3 mg en 1,0 ml de TFA 4 M en D_2O durante 7 horas a 80°C para despolimerizar el producto y se registró el espectro. Los protones aromáticos de bencilo se integraron frente a los protones de glucosa no anoméricos para determinar el grado de sustitución). El peso molecular se determinó por cromatografía de exclusión por tamaño (fase móvil 0,25% de LiCl/DMAc); el producto tenía un peso molecular medio numérico de 75 kDa (kilodaltons) y un peso molecular medio ponderado de 130 kDa.

REIVINDICACIONES

1. Bencil α -(1→3)-glucano.
2. El bencil α -(1→3)-glucano de la reivindicación 1, en donde el bencil α -(1→3)-glucano tiene un grado de sustitución en el intervalo de 0,01 a 3,0.
- 5 3. El bencil α -(1→3)-glucano de la reivindicación 1, en donde el bencil α -(1→3)-glucano tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 10.000 a 2.000.000 daltons.
4. El bencil α -(1→3)-glucano de la reivindicación 1, en donde las unidades repetitivas de glucosa comprenden más de o igual a 50% de enlaces α -(1→3)-glucósido.
- 10 5. El bencil α -(1→3)-glucano de la reivindicación 1, en donde el grupo bencilo está sustituido con uno o más de un halógeno, un ciano, un éster, una amida, un grupo éter, un grupo alquilo C₁ a C₆, un grupo arilo, un grupo alqueno C₂ a C₆, un grupo alquino C₂ a C₆, o una de sus combinaciones.
6. Una composición que comprende el bencil α -(1→3)-glucano.
7. La composición de la reivindicación 6, en donde la composición comprende además un disolvente.
8. La composición de la reivindicación 7, en donde el disolvente es dimetilsulfóxido, dimetilacetamida, 15 dimetilformamida, piridina, 1-metil-2-pirrolidinona o una de sus combinaciones.
9. Una mezcla que comprende bencil α -(1→3)-glucano y uno o más polímeros.
10. La mezcla de la reivindicación 9, en donde el uno o más polímeros son poliaramida, poliacrilonitrilo, celulosa, o una de sus combinaciones.
11. Una fibra que comprende bencil α -(1→3)-glucano.
- 20 12. La fibra de la reivindicación 11, en donde la fibra es una mezcla de bencil α -(1→3)-glucano con uno o más polímeros, y en donde el uno o más polímeros son poliaramida, poliacrilonitrilo, celulosa, o una de sus combinaciones.
13. Un artículo que comprende la fibra de la reivindicación 11.
14. El artículo de la realización 13, en donde el artículo es una alfombra, un producto textil, una tela, hilo o ropa.