



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105745368 A

(43)申请公布日 2016.07.06

(21)申请号 201480034438.X

(22)申请日 2014.06.13

(30)优先权数据

A485-2013 2013.06.17 AT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.12.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/AT2014/000123 2014.06.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/201482 DE 2014.12.24

(71)申请人 连津格股份公司

地址 奥地利连津格

(72)发明人 G·克拉夫特 G·克罗纳

T·雷德 H·菲戈

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘维升 石克虎

(51)Int.Cl.

D01F 2/08(2006.01)

C08L 5/00(2006.01)

C08B 37/00(2006.01)

D01F 9/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

多糖纤维及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及用于制备包含 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖作为形成纤维的物质的多糖纤维的方法,以及由其制备的纤维和其用途。

1. 用于制备其形成纤维的物质为 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖的多糖纤维的方法,其特征在于,所述方法为经改进的粘胶法。
2. 根据权利要求1的方法,其中至少90%的所述 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖由己糖单元组成,并且至少50%的所述己糖单元通过 $\alpha(1\rightarrow3)$ 糖苷键连接。
3. 根据前述权利要求的方法,其中所述纤维为短纤维或连续长丝。
4. 根据前述权利要求的方法,其中使用基于形成纤维的物质计最多30重量%的 CS_2 ,优选少于25重量%的 CS_2 ,特别优选少于15重量%的 CS_2 。
5. 按照经改进的粘胶法制备的多糖纤维,其特征在于,所述形成纤维的物质为 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖。
6. 根据权利要求5的纤维,其中至少90%的所述 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖由己糖单元组成,并且至少50%的所述己糖单元通过 $\alpha(1\rightarrow3)$ 糖苷键连接。
7. 根据前述权利要求的纤维,其中所述纤维为短纤维或连续长丝。
8. 根据权利要求5的纤维用于制造纺织产品例如纱线、织物、编织物或针织物的用途。
9. 根据权利要求5的纤维用于制造无纺布料、卫生用品,特别是棉条、护垫和尿布和其它吸收性无纺布产品和纸张的用途。
10. 根据前述权利要求的用途,其中所述纤维为短纤维或连续长丝。

多糖纤维及其制备方法

[0001] 本发明涉及用于制备包含 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖作为形成纤维的物质的多糖纤维的方法,以及由其制备的纤维和其用途。

现有技术

[0002] 多糖作为可由再生原料获得的材料,发挥着越来越大的作用。最常见的多糖之一是纤维素。几乎仅由纤维素组成的棉纤维是对于多糖重要性的一个实例。但是,由其它纤维素原料获得的材料例如纤维素人造纤维,也变得越来越重要。

[0003] 种类名“粘胶纤维”和“莫代尔纤维”由BISFA(人造纤维标准化国际局)指派为纤维素纤维,其通过借助于氢氧化钠水溶液和二硫化碳(CS_2)的纤维素化学衍生化而制备。

[0004] 名称“莫代尔纤维”是通用术语,其根据BISFA的定义代表具有特定高的湿强度和同样特定高的湿模量(即,为了使纤维在湿状态下伸长5%所需的力)的纤维素纤维。

[0005] 然而迄今仅实现了用于工业大规模制备粘胶和莫代尔种类纤维的方法,更确切地说是粘胶法及其变化形式。

[0006] 如何实施这些方法,是本领域技术人员基本上长久以来就从许多专利文献和其它出版物已知的。用于制备莫代尔纤维的方法例如由AT 287.905B获知。

[0007] 在已知的粘胶法2中, CS_2 具有2个基本任务:

[0008] 1. 与碱纤维素反应成为黄原酸酯,其在碱性溶液中可溶

[0009] 2. “在纺丝浴中的作用”。

[0010] 在粘胶纺丝浴中,同时发生胶体化学(纤维素黄原酸钠的凝结)和化学(黄原酸酯分解为水合纤维素)过程。两者都受所用 CS_2 的影响。

[0011] 该粘胶法相比于保护资源和环境的新型莱赛尔法具有严重缺点:大量 CS_2 和氢氧化钠水溶液的使用。该问题在甚至更大程度上涉及莫代尔纤维制备。在下文中,对于所有粘胶法和变化形式,包括莫代尔法以及用其制备的纤维,使用术语粘胶法和粘胶纤维。

[0012] 在粘胶法中迄今使用的纤维素原料为纤维素,其尤其由木材获得。尽管已有许多研究,但迄今还未能研发出基于粘胶技术的可明显减少使用 CS_2 和/或NaOH的方法。

[0013] US7,000,000描述了这样的纤维,其通过基本上由通过 $\alpha(1\rightarrow3)$ 糖苷键连接的己糖重复单元所组成的多糖的溶液的纺丝而获得。这些多糖可以通过使蔗糖水溶液与分离自唾液链球菌的葡糖基转移酶(GtfJ)相接触来制备(Simpson等人, Microbiology, 第41卷, 第1451-1460页(1995))。“基本上”在上下文中意味着,在该多糖链内部可出现个别缺陷,在其处出现另外的键合构型。这些多糖对于本发明的目的而言应当被称作“ $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖”。

[0014] US7,000,000首先公开了由单糖酶促制备 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖的可能性。以此方式可以制备相对短链的多糖,而没有单体基本单元的损失,这是因为该聚合物链由单体基本单元构成。与短链纤维素分子的制备相反,如果聚合物链越短, $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖的制备越廉价,这是因为仅需要在反应器中少的停留时间。

[0015] 根据US7,000,000,应当使 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖衍生化,优选乙酰化。溶剂优选为有机酸、有机卤素化合物、氟代醇或此类组分的混合物。这些溶剂是昂贵的并且其再生是复杂

的。

[0016] 但研究也已证实, $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖在稀释的氢氧化钠水溶液中(大约4-5.5%)可溶。

[0017] W02013/052730A1公开了具有 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖作为形成纤维的物质的纤维,其按照所谓的氧化胺法使用NMMO作为溶剂通过纺丝来制备。氧化胺法与粘胶法或莫代尔法基本不同地进行并且需要完全不同的生产设备。粘胶生产设备不能通过简单的改装措施就转变为氧化胺法。

[0018] 发明目的

[0019] 因此相对于现有技术本发明的目的在于,提供用于制备多糖纤维的替代性方法,用其可以明显减少每单位所制备纤维的 CS_2 和氢氧化钠水溶液用量。

[0020] 发明描述

[0021] 上述目的的实现方式在于用于制备其形成纤维的物质为 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖的多糖纤维的新型方法,其中所述方法为经改进的粘胶法。由此可以制备粘胶类纤维,其中向含 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖的氢氧化钠溶液添加少量 CS_2 。使用基于形成纤维的物质计最多30%的 CS_2 ,优选少于25%的 CS_2 和特别优选少于15%的 CS_2 。优选的是5-30重量%的用量,相对于形成纤维的材料计算,优选5-25%,特别优选5-15%。这样的纤维对于本发明的目的而言应当同样被称为粘胶纤维,尽管其包含另一形成纤维的多糖,即 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖代替纤维素。

[0022] 令人意外地可以确定, CS_2 在该改进的工艺中不像在纤维素的情况中那样必需用于氢氧化钠水溶液中的多糖溶液,而是仅必需用于在纺丝浴中减慢细丝形成。

[0023] 纺丝溶液中的NaOH浓度根据本发明应当为4.0-5.5重量%,相对于该纺丝溶液总量计算。在该范围之外,葡聚糖的溶解度不足。

[0024] 对于本发明的目的,术语“纤维”应当不仅包括具有特定切割长度的短纤维,而且包括连续长丝。下述所有发明原理基本上不仅适用于短纤维,而且适用于连续长丝。

[0025] 根据本发明的纤维的单个纤维纤度可以为0.1至10分特(dtex)。其优选为0.5至6.5分特和特别优选为0.9至6.0分特。在短纤维的情况下,切割长度通常为0.5至120mm,优选为20至70mm和特别优选为35至60mm。在连续长丝的情况下,长丝纱线中单丝的数目为50至10000,优选为50至3000。

[0026] 所述 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖可以通过使蔗糖水溶液与分离自唾液链球菌的葡糖基转移酶(GtfJ)相接触来制备(Simpson等人, Microbiology, 第41卷, 第1451-1460页(1995))。

[0027] 在根据本发明的方法的一个优选的实施方案中,至少90%的所述 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖由己糖单元组成,并且至少50%的该己糖单元通过 $\alpha(1\rightarrow3)$ 糖苷键连接。

[0028] 用于制备根据本发明的纤维的方法由下列步骤组成:

[0029] 1. 制备在稀释的氢氧化钠水溶液中的 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖溶液

[0030] 2. 添加和混入 CS_2 , 短暂地后成熟, 过滤并使纺丝溶液排气

[0031] 3. 将含 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖的纺丝溶液通过喷丝头喷出到硫酸纺丝浴中, 拉伸纤维和进行后处理。

[0032] 该纺丝溶液中形成纤维的物质的浓度可以为4-18重量%, 优选为4.5-15重量%。

[0033] 在根据本发明的方法中使用的 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖的聚合度, 表述为加权平均值 DP_w , 可以为200至2000, 优选为500至1000的值。

[0034] 本发明的主题还是包含纤维素和 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖的粘胶纤维或莫代尔纤维。

[0035] 在一个优选的实施方案中,根据本发明的粘胶纤维的至少90%的 $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖由己糖单元组成,并且至少50%的该己糖单元通过 $\alpha(1\rightarrow3)$ 糖苷键连接。

[0036] 同样,本发明的主题是根据本发明的纤维用于制造各种干法和湿法制成(gelegt)的纸张、无纺布料,卫生用品例如棉条、护垫和尿布和其它无纺布料,特别是吸收性无纺布产品以及纺织产品例如纱线、织物、编织物或针织物的用途。

[0037] 下面,借助实施例描述本发明。然而,本发明明确地不限于这些实施例,而也包含基于相同创造性概念的所有其它实施方案。

实施例

[0038] $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖的聚合度借助于在DMAc/LiCl中的GPC来测定。下面,始终给出聚合度的加权平均值(DP_w)。

[0039] 实施例1:

[0040] 将包含9.1% $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖(DP_w为800)和4.5重量%NaOH的葡聚糖水溶液与7.5%CS₂(相对于形成纤维的材料计算的重量百分率)反应。如此制备的粘胶包含9重量%形成纤维的材料、4.5重量%NaOH和0.57重量%硫。将该溶液借助于喷丝头喷到包含100g/l硫酸、330g/l硫酸钠和35g/l硫酸锌的再生浴中。该喷丝头具有1053个直径50 μ m的孔。向该粘胶纺丝溶液添加2.5重量%含氮助剂(Leomin AC80)。为了达到相应的纤维强度,在第二浴(92C,15g/l H₂SO₄)中进行大约75%的拉伸。拉撤速度为30m/min。

[0041] 所获得的纤维的性能在表1中加以说明:

[0042] 实施例2:

[0043] 将包含11% $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖(DP_w为1000)和4.8重量%NaOH的葡聚糖水溶液与15%CS₂(相对于形成纤维的材料计算的重量百分率)反应。如此制备的粘胶包含10.8重量%形成纤维的材料、4.7重量%NaOH和1.37重量%硫。将该溶液借助于喷丝头喷到包含100g/l硫酸、330g/l硫酸钠和45g/l硫酸锌的再生浴中。该喷丝头具有1053个直径50 μ m的孔。向该粘胶纺丝溶液添加3重量%含氮助剂。为了达到相应的纤维强度,在第二浴(92C,15g/l H₂SO₄)中进行大约75%的拉伸。拉撤速度为25m/min。所获得的纤维的性能在表1中加以说明:

[0044] 实施例3:

[0045] 将包含12.5% $\alpha(1\rightarrow3)$ 葡聚糖(DP_w为800)和4.4重量%NaOH的葡聚糖水溶液与12%CS₂(相对于形成纤维的材料计算的重量百分率)反应。如此制备的粘胶包含12.3重量%形成纤维的材料、4.3重量%NaOH和1.24重量%硫。将该溶液借助于喷丝头喷到包含90g/l硫酸、330g/l硫酸钠和45g/l硫酸锌的再生浴中。该喷丝头具有1053个直径50 μ m的孔。向该粘胶纺丝溶液添加1%的含氮助剂。为了达到相应的纤维强度,在第二浴(92C,15g/l H₂SO₄)中进行大约75%的拉伸。拉撤速度为27m/min。所获得的纤维的性能在表1中加以说明:

[0046] 表1

	实施例	纤度 dtex	FFk cN/tex	FDk %
[0047]	实施例 1	1.7	17.3	19.1
	实施例 2	1.3	23.4	16.3
	实施例 3	1.5	21.8	18.1

[0048] FFk 纤维强度,经调理

[0049] FDk 纤维伸长,经调理。