



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 390**

51 Int. Cl.:
C08B 15/00 (2006.01)
C08B 31/00 (2006.01)
D06M 10/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03744381 .9**
86 Fecha de presentación : **20.03.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1492820**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.01.2005**

54 Título: **Polisacáridos funcionalizados por radicales libres.**

30 Prioridad: **20.03.2002 EP 02425172**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **Tecnotessile Società Nazionale Di
Ricerca Tecnologica r.l.
Via del Gelso, 13
59100 Prato, IT
Instuto Scientifico di Chimica e Biochimica "G.
Ronconi"**

72 Inventor/es: **Torri, Giangiacomo;
Alberti, Angelo;
Bertini, Sabrina;
Ciardelli, Gianluca;
Gastaldi, Giuseppe;
Nesti, Solitario y
Vismara, Elena**

74 Agente: **Zea Checa, Bernabé**

ES 2 268 390 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

Polisacáridos funcionalizados por radicales libres.

5 La presente invención se refiere a un nuevo proceso para introducir grupos funcionales en grandes variedades de polisacáridos utilizando la generación de radicales libres.

Antecedentes de la invención

10 Las irradiaciones de alta energía se han utilizado en varios campos de aplicación.

Al principio, la atención se concentró en los procesos de degradación de polímeros. Las cadenas se rompían por radiación de alta energía con mejoras económicas y ecológicas, y era posible un control de proceso exacto a través de la dosis.

15 Por ejemplo, en el proceso de la viscosa, Fischer y Goldberg han realizado estudios sobre la radiación de haz de electrones (EB) desde 1980 (patente DD 1 40747 y M. Lenzinger Ber., 1985, publicación 59, 32-39) y P. Burkart, (Polym. News, 1999, 24/6, 194-197) llevó a cabo otras investigaciones sobre la pulpa de la celulosa. Estos estudios abrieron un nuevo camino de importancia comercial para la activación de la pulpa en el proceso de la viscosa lo cual
20 tiene también ventajas ecológicas. Con el tratamiento de haz de electrones en la pulpa de la celulosa, la degradación prevalece en gran medida en la reticulación y da lugar a una distribución de la longitud de cadena estrecha y a una accesibilidad mejorada de la celulosa, especialmente tras un tratamiento alcalino.

Más recientemente, se investigó también la vía de la reticulación. En WO01/30407, por ejemplo, puede reticularse una solución de alcohol de polivinilo en agua que contenga polímeros naturales utilizando radiación de alta energía para formar hidrogeles para su uso en el campo médico; los productos obtenidos a través de este proceso se describen como que presentan cualidades de esterilidad, transparencia, efecto refrigerante, biocompatibilidad, permeabilidad al oxígeno, absorción, entorno húmedo.

30 Otro objetivo de varios estudios ha sido la introducción de grupos funcionales en la cadena de polisacáridos. En particular, existen estudios que han mostrado que la eterificación y la esterificación de la celulosa con grupos funcionales resultan de gran importancia para obtener fibras con cualidades de resistencia y aplicabilidad mejoradas.

35 Por ejemplo, en WO98/13545 [Amoco Corporation] se reivindica un proceso de esterificación para preparar productos celulósicos fibrosos reticulados polianhídridos.

40 Sin embargo, un inconveniente importante de los derivados funcionales esterificados y eterificados que hace que sean menos atractivos desde un punto de vista práctico es la baja estabilidad de los enlaces éster: de hecho, se separan bajo condiciones alcalinas, tal como sucede habitualmente por medio de un lavado repetido, especialmente con detergentes fuertes.

45 Es importante obtener la funcionalización de polisacáridos con grupos funcionales que tengan enlaces estables que, por ejemplo no se rompan en condiciones alcalinas, de modo que el polisacárido no se degrade fácilmente después de lavarlo con detergentes.

EP1260522 describe un proceso para funcionalizar lino introduciendo un enlace estable en el O de los grupos hidroxilo de la estructura del polisacárido manteniendo el estado alomorfo I.

50 TW-A-429280 describe el uso de plasma en la funcionalización de fibras sintéticas, tales como poliolefinas.

Sin embargo, la técnica anterior no describe ningún ejemplo de funcionalizar una fibra de polisacáridos mediante la formación de enlaces carbono-carbono estables en la cadena de polisacáridos.

Descripción resumida de la invención

55 La presente invención dispone un nuevo procedimiento para la funcionalización de polisacáridos utilizando una fuente de radicales libres que forman radicales estables en la cadena de sacáridos. Estos radicales reaccionan con una olefina, formando un enlace carbono-carbono estable. Si el compuesto no saturado contiene un grupo funcional, este proceso tiene como resultado la introducción de grupos funcionales directamente enlazados a la cadena de sacáridos a través de enlaces covalentes carbono-carbono.
60

65 En una realización preferida, el procedimiento se caracteriza por una primera etapa, en la cual se forma el radical libre en la cadena de polisacáridos, y una segunda etapa, en la que dicho radical reacciona con el compuesto no saturado en ausencia de la fuente de radicales.

Ejemplos de fuentes de radicales que se pueden utilizar en la primera etapa son:

- un sistema químico, por ejemplo H_2O_2/Fe^{++}

- plasma
- radiación de alta energía, por ejemplo radiación de haz de electrones (EB).

5 Descripción detallada de la invención

La presente invención dispone un nuevo procedimiento para la funcionalización de polisacáridos utilizando una fuente de radicales libres que forma radicales estables en la estructura del polisacárido. Estos radicales reaccionan con una olefina funcionalizada, formando un enlace carbono-carbono estable entre el polisacárido y el precursor del grupo funcional.

El procedimiento se caracteriza por una primera etapa, en la cual se forma el radical libre de la cadena de polisacáridos, y una segunda etapa, en la que dicho radical reacciona con el compuesto de olefina en ausencia de la fuente de radicales.

En otra realización la invención dispone nuevos polisacáridos que pueden obtenerse por el proceso anterior y que se caracterizan por la presencia de grupos funcionales enlazados a la cadena de polisacáridos a través enlaces carbono-carbono.

En otra realización, la invención dispone un proceso para la preparación de polisacáridos o fibras de polímeros funcionalizados, comprendiendo el proceso:

1. formar radicales estables en el polisacárido a partir de una fuente de radicales libres; y
2. hacer reaccionar en ausencia de la fuente de radicales libres una olefina que contenga un grupo funcional con los radicales estables en el polisacárido.

Con el presente proceso puede funcionalizarse una gran variedad de polisacáridos. Desde un punto de vista industrial, los polisacáridos preferidos comprenden materiales de celulosa tales como algodón, lino, viscosa, o combinaciones de los mismos. También pueden utilizarse junto con una o más fibras naturales o sintéticas, tales como por ejemplo, seda, poliamida, poliéster, poliacrilato y poliolefina.

El término olefina se refiere a cualquier compuesto no saturado apropiado (alqueno o alquino) capaz de reaccionar con radicales para formar un enlace covalente.

La elección del compuesto de olefina depende de la funcionalización que se ha de introducir. La cantidad de compuesto de olefina que se introduce en la segunda etapa del proceso depende directamente de las longitudes deseadas de la cadena telomérica que se unirán a la cadena de polisacáridos.

Preferiblemente, el polisacárido es celulosa o un derivado de la misma, más preferiblemente una celulosa de origen natural en forma de fibra.

La presente invención se refiere, por ejemplo, a la funcionalización de lino con olefinas funcionalizadas tales como glicidilmetacrilato (GMA) y alil glicidil éter (AGE).

Puede utilizarse todo tipo de fuentes que puedan generar radicales libres. Fuentes de radicales libres preferidas son:

- un sistema químico, por ejemplo reactivo de Fenton (H_2O_2/Fe^{++})
- plasma
- radiación de alta energía, por ejemplo radiación de haz de electrones (EB).

El peróxido de hidrógeno se reduce por medio de sales de Fe^{2+} a un radical hidroxilo y a un anión hidroxilo. Como que el radical hidroxilo extrae fácilmente los átomos de hidrógeno, el reactivo de Fenton se puede considerar una herramienta útil para generar el radical centrado de carbono.

El plasma es un gas parcialmente ionizado que consiste en iones, electrones, y partículas neutras. Es bien conocido que el tratamiento de plasma puede resultar muy eficaz y útil para variar permanentemente las características superficiales de las fibras en hilos o telas. Por lo tanto, se trata de un procedimiento apropiado para generar radicales libres en la superficie de hilos y telas.

La radiación de haz de electrones es un procedimiento radioquímico apropiado y eficaz, especialmente debido a sus moderadas condiciones de reacción de iniciación, es decir presión atmosférica y temperatura ambiente. Como que el haz de electrones penetra la materia, el tratamiento de haz de electrones puede producir profundas modificaciones de las fibras.

ES 2 268 390 T3

En el caso del reactivo de Fenton, se prefiere utilizar una relación mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{eq anh. de glucosa}$ comprendida entre 100:1 y 1:1, más preferiblemente entre 50:1 y 5:1. La cantidad de Fe^{2+} puede variar considerablemente y la relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ varía generalmente entre 1 y 10^5 , preferiblemente entre 10 y 10^4 .

5 La radiación de plasma frío se puede llevar a cabo en una amplia variedad de condiciones. Preferiblemente, la energía se fija en la gama de 50-500 W y el tratamiento se realiza durante un período de tiempo comprendido entre 10 segundos y 15 minutos, más preferiblemente entre 1 minuto y 10 minutos. La activación del haz de electrones se puede llevar a cabo en una amplia gama de energía de radiación. Preferiblemente, la energía puede oscilar de 100 keV a 5 MeV. Sin embargo, puesto que es bien conocido que también induce la despolimerización del polisacárido, es conveniente utilizar una dosis de radiación comprendida entre 10 y 400 kGy, preferiblemente entre 20 y 200 kGy, más preferiblemente entre 40 y 150 kGy. Tal como se indica en las Tablas 10-12, los radicales generados en el polisacárido son estables durante un largo período de tiempo, con una vida media de aproximadamente 1 día. Como consecuencia, es posible irradiar un polisacárido y transportarlo a otra planta en la que se lleve a cabo la segunda etapa. De este modo, la dosis de radiación no sólo dependerá de la cantidad de grupos funcionales que se introduzcan, sino también del tiempo entre la primera y la segunda etapa.

El tipo de olefina utilizado no es particularmente limitado. De hecho, aunque los radicales estables generados en el polisacárido generalmente se pueden definir como radicales nucleofílicos, es posible añadirlos a las olefinas pobres en electrones tales como GMA o a olefinas no activadas tales como AGE.

Básicamente, la selección de olefina dependerá de varios factores entre los cuales el más importante será el tipo de grupo funcional que estará finalmente presente en el polisacárido. De hecho, el grupo glicidil de GMA y AGE pueden reaccionar también según procedimientos bien conocidos de química orgánica sintética para dar lugar a una gran variedad de grupos funcionales que penden de la columna vertebral del sacárido.

La cantidad de grupos funcionales introducidos en el polisacárido puede medirse mediante la relación mol olefin/eq glucosa anhidra. Esta relación puede variar en una amplia gama y está comprendida entre 10^{-3} y 2 más preferiblemente entre 10^{-2} y 1.

30 **Parte experimental**

Caracterización de los productos

EPR

Señales observadas para muestras de polvo irradiadas de polisacáridos. Se dispuso lino pulverizado dentro de un tubo de cuarzo de 4 milímetros de diámetro interior hasta alcanzar aproximadamente 15 mm de altura. El tubo se pesó y se calculó la cantidad de lino (w_x) (aproximadamente 25 mg). Todas las mediciones fueron tomadas utilizando los siguientes parámetros:

40 Campo magnético central: 331,0 mT

Anchura de exploración: 100 G

45 Número de puntos: 2048

Ganancia del receptor: $1e4$

50 Modulación de amplitud: 0,1 mT

Atenuación: 15 dB.

El valor de la intensidad de la señal (I_x) se determinó como sigue:

$$55 \quad I_x = \left(\iint S_x \times 200/w_x \right) \times \iint r_1 / \iint r_x$$

donde:

60 $\iint S_x$ es las integraciones dobles del espectro de todo el alcance de exploración

$\iint r_x$ es las integraciones dobles de la señal de un rubí sintético cristalino estándar

65 $\iint r_1$ es el valor para la primera muestra considerar como referencia

ES 2 268 390 T3

NMR

Se registraron los espectros de ^{13}C CPMAS en estado sólido con un espectrómetro Bruker ASX-300 equipado con un cabezal de sonda WB CPMAS de 7 mm. Las muestras fueron pulverizadas finamente, se envasaron en un rotor de zircona de 7 milímetros y se cerraron con unas tapas ITEL-F. La velocidad de giro de la muestra era de 4 KHz.

El pulso $\pi/2$ era de $3,7 \mu\text{sec}$, el tiempo de contacto para el experimento de polarización cruzada era de 1,2 ms, y el retardo de relajación era de 6 s. Los espectros se obtuvieron con 1024 puntos de datos en el dominio de tiempo, se realizaron 512 exploraciones para cada experimento.

FT-IR

Las muestras fueron molidas con KBr de grado infrarrojo en un mortero de ágata. Se mezcló 500 mg de KBr con la muestra (2% en peso). Los discos translúcidos, obtenidos prensando el material molido con la ayuda de una prensa, se analizaron en transmisión con un espectrómetro IFS 25 Bruker. 64 exploraciones fueron suficientes para una buena resolución.

Se evaluó la señal característica del éster para cada muestra para definir la funcionalización real. El área de la banda del éster fue normalizada con referencia a otra banda característica de celulosa:

$$\text{área}_{\text{N (éster)}} = [\text{área}_{\text{éster}} (\text{integración de banda manual}) / \text{área}_{\text{celulosa}} (\text{integración de intervalo } 780\text{-}465 \text{ cm}^{-1})] \times 100$$

Ejemplo 1

Activación por reactivo de Fenton y funcionalización con GMA

Serie comparativa 1.1

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos se vertió lino (*Emerald Sliver*, 0,807 g) pulverizado con un molino de cuchillas, se sumergió en 50 ml de H_2O . Se añadieron 5,27 ml de H_2O_2 12 M para alcanzar una concentración de 1,2 M. La mezcla se calentó a 80°C .

Se añadieron $100 \mu\text{m}$ de una solución de heptahidrato de FeSO_4 saturada ($5,62 \cdot 10^{-2}$ mmol, $9,0 \cdot 10^{-4}$ mol Fe^{+2} /mol H_2O_2) gota a gota. La reacción duró 30 min.

El material sólido se eliminó, se lavó con abundante agua fría y se filtró.

Serie 1.2

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, se sumergió *Emerald Sliver* (0,807 g) pulverizado con un molino de cuchillas, en 50 ml de H_2O . Se añadieron 5,27 ml de H_2O_2 12 M para alcanzar una concentración de 1,2 M. La mezcla se calentó a 80°C . Se añadió $100 \mu\text{m}$ de una solución de heptahidrato de FeSO_4 saturada ($5,62 \cdot 10^{-2}$ mmol, $9,0 \cdot 10^{-4}$ mol Fe^{+2} /mol H_2O_2) gota a gota. La reacción duró 30 min.

El material sólido se eliminó, se lavó con abundante agua fría y se filtró.

El material obtenido fue sumergido en una solución de metanol-agua 1:1 (100 ml) que contenía glicidil metacrilato (20% en vol.) y se dejó reaccionar durante una hora a 80°C bajo flujo de argón.

La mezcla de reacción fue enfriada, el sólido se eliminó y se lavó con agua-metanol a 80°C , y después con agua-metanol a temperatura ambiente, y finalmente tres veces con acetona a temperatura ambiente.

El material se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante (1,497 g).

Serie 1.3

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, se sumergió una pequeña madeja de *Emerald Sliver* (2,275 g) en 146 ml de agua. Se añadió H_2O 40% en vol. (14,6 ml = 172 mmol, 12,44 (eq H_2O_2)/(eq glucosa anhidra)) para alcanzar una concentración final de un 4% en vol.

La mezcla se calentó a 80°C .

Se añadieron lentamente $280 \mu\text{m}$ de una solución de heptahidrato de FeSO_4 saturada ($15,7 \cdot 10^{-2}$ mol, $9,0 \cdot 10^{-4}$ mol Fe^{+2} /mol H_2O_2).

La reacción duró 120 min.

ES 2 268 390 T3

El material sólido se eliminó, se lavó con abundante agua fría y se filtró.

Una parte del material obtenido (1,7751 g) se sumergió en una solución de glicidil metacrilato que contenía metanol-agua 1:1 (180 ml) (20% en vol) y se dejó reaccionar durante una hora a 80°C bajo flujo de argón.

La mezcla de reacción se enfrió, el sólido se eliminó y se lavó con metanol en agua a 80°C, y después con agua-metanol a temperatura ambiente, y finalmente tres veces con acetona a temperatura ambiente.

El material se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante (2,8924 g).

Las figuras 1, 2 y 3 muestran respectivamente los espectros de IR del *Sliver* antes del tratamiento, después del tratamiento, y después de la reacción con GMA. Es posible apreciar que el tratamiento con el reactivo de Fenton no produce ningún cambio en el espectro de IR, mientras que la reacción con GMA introduce una banda a 1725 cm⁻¹, típica de la presencia de un grupo éster.

TABLA 1

Serie	Tiempo	Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ mol/mol	GMA [M]	Reacción GMA/Aglu mol/mol	área _{N(éster)} FT-IR
Comp. 1.1	30'	9x10 ⁻⁴	-	-	7,2 10 ⁻³
1.2	30'	9x10 ⁻⁴	1,5	30	0,98
1.3	120'	9x10 ⁻⁴	1,5	20	0,43
1.4	30'	9x10 ⁻³	1,4	10	0,52

Ejemplo 2

Activación por plasma frío y funcionalización con GMA Activación por Plasma

Una cantidad variable (5-12 g) de material de partida se trató con plasma frío (potencia 200 W) a una presión de 0,2 mbar bajo argón.

Los experimentos se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones.

La muestra se introdujo en el interior de la cámara del instrumento en el soporte apropiado y la válvula que conecta la cámara a la bomba rotativa se abrió para que el argón saliera de la muestra y la presión disminuyó a 0,2 mbar. Cuando las condiciones se estabilizaron, se activó el generador de rf (potencia fijada en 200 W) para generar la descarga (cámara de plasma). El tratamiento de plasma se llevó a cabo durante 180 seg. Después se desactivó el generador y se cerró la válvula de la bomba y la válvula de agujas del cilindro de argón. Se abrió otra válvula para introducir aire en el interior de la cámara hasta que se alcanzó la presión atmosférica.

Serie comparativa 2.1

Se trató una madeja de *Emerald Sliver* (9,29 g) con PLASMA. En la tabla 2 se da el valor del área_{N(éster)} por comparación.

Serie 2.2

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, se agitó 300 ml de una solución de metanol-agua 1:1 vol., que contenía AGE (20% en vol.), bajo flujo de nitrógeno, durante 30 minutos a 80°C.

Se añadió una madeja *Emerald Sliver* (9,29 g) tratada previamente con PLASMA en la solución de la reacción; la mezcla se dejó reaccionar durante cinco horas bajo estas condiciones y después se enfrió. El material sólido se recuperó y se trató durante 30 minutos a 80°C con 300 ml de metanol-agua 1:1, durante 30 minutos a temperatura ambiente con 200 ml de metanol-agua 1:1 y después se levó tres veces con 200 ml de acetona.

El material purificado se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante (9,90 g).

Serie 2.3

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, se agitó 200 ml de una solución de metanol-agua 1:1 vol., que contenía GMA (20% en vol.), bajo flujo de nitrógeno, durante 30 minutos a 80°C.

ES 2 268 390 T3

Se añadió una madeja *Emerald Sliver* (2,87 g) tratada previamente con Plasma en la solución de la reacción; la mezcla se dejó reaccionar durante una hora bajo estas condiciones y después se enfrió. El material sólido se recuperó y se trató durante 30 minutos a 80°C con 150 ml de metanol-agua 1:1, durante 30 minutos a temperatura ambiente con 150 ml de metanol-agua 1:1 y después se levó tres veces con 100 ml de acetona.

5

El material purificado se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante (2,99 g).

La figura 1 muestra el espectro de IR de *Emerald Sliver* sin tratamientos. En la figura 4 se muestra el espectro de IR del *Sliver* funcionalizado. Es posible apreciar la señal a 1726 cm⁻¹.

10

Serie comparativa 2.4

Se trató un pedazo de tela de algodón (algodón 100%, 5,63 g) con plasma. En la tabla 2 se da el valor de área_{N(éster)} por comparación.

15

Serie 2.5

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, se agitó 200 ml de una solución de metanol-agua 1:1 vol., que contenía GMA (20% en vol.), bajo flujo de nitrógeno, durante 30 minutos a 80°C.

20

Se añadió un pedazo de tela de algodón (algodón 100%, 5,63 g) tratada previamente con Plasma en la solución de la reacción; la mezcla se dejó reaccionar durante una hora bajo estas condiciones y después se enfrió. El material sólido se recuperó y se trató durante 30 minutos a 80°C con 150 ml de metanol-agua 1:1, durante 30 minutos a temperatura ambiente con 150 ml de metanol-agua 1:1 y después se levó tres veces con 100 ml de acetona.

25

El material purificado se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante (5,79 g).

Seria comparativa 2.6

30

Se trató un pedazo de tela de algodón (52% algodón, 43% viscosa, 5% elastán, 10,52 g) con plasma. En la tabla 2 se da el valor de área_{N(éster)} por comparación.

Serie 2.7

35

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, se agitó 300 ml de una solución de metanol-agua 1:1 vol., que contenía GMA (20% en vol.), bajo flujo de nitrógeno, durante 30 minutos a 80°C.

40

Se añadió un pedazo de tela de algodón (52% algodón, 43% viscosa, 5% elastán, 10,52 g), tratada previamente con Plasma en la solución de la reacción; la mezcla se dejó reaccionar durante una hora bajo estas condiciones y después se enfrió. El material sólido se recuperó y se trató durante 30 minutos a 80°C con 250 ml de metanol-agua 1:1, durante 30 minutos a temperatura ambiente con 250 ml de metanol-agua 1:1 y después se levó tres veces con 200 ml de acetona.

El material purificado se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante (10,61 g).

45

(Tabla pasa a página siguiente)

50

55

60

65

ES 2 268 390 T3

TABLA 2

Serie	Material	Olefina [M]	Tiempo antes de reacción	Reacción olefina/Aglu mol/mol	Producto olefina/Aglu	área _{N(éster)} FT-IR
Comp. 2.1 ²	<i>Emerald Sliver</i>	-	-	-	-	6,87 10 ⁻³
2.2	<i>Emerald Sliver</i>	AGE 1,60		9	9,2 10 ⁻²	-
2.3	<i>Emerald Sliver</i>	GMA 1,50	1 día	16	5,0 10 ⁻²	3,73 10 ⁻²
Comp. 2.4 ²	Algodón 100%	-	-	-	-	5,8 10 ⁻²
2.5	Algodón 100%	GMA 1,50	1 día	8,5	3,3 10 ⁻²	3,57 10 ⁻²
Comp. 2.6 ²	52% Algodón 43% Viscosa 5% Elastán	-	-	-	-	1,64 10 ⁻²
2.7	52% Algodón 43% Viscosa 5% Elastán	GMA 1,50	6 días	8,5	0,93 10 ⁻²	0,67 10 ⁻²
¹ Determinado por pesado						
² Solamente activación por plasma						

35 Ejemplo 3

Activación de Emerald Sliver con EB y Funcionalización con GMA y AGE

Activación por haz de electrones (EB)

40

Una cantidad variable (0,5 - 20 g) del material a irradiar fue tratado con haz de electrones (dosis de radiación 20 – 400 kGy). Las irradiaciones se realizaron disponiendo la muestra en el cilindro giratorio. Las muestras se introdujeron en un receptáculo mylar (PET).

45

La dosificación de la radiación se realizó antes de irradiar utilizando un dosímetro de reticulación DR 020. El cilindro giraba a la frecuencia de 1 vuelta/10 s, y los valores obtenidos de dosis/giro fueron de aproximadamente 8 kGy (con un haz de electrones con una energía de 300 keV y una corriente de 2 mA).

Serie 3.1

50

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, se agitó 200 ml de una solución de metanol-agua 1:1 vol., que contenía GMA (5% en vol.), bajo flujo de nitrógeno, durante 30 minutos a 80°C.

55

Se añadió una madeja de *Emerald Sliver* (4,23 g) tratada previamente con un haz de electrones (20 kGy) a la solución y la reacción se mantuvo termostata y bajo agitación durante una hora. Después, la muestra se enfrió. El material sólido se recuperó y se trató durante 30 minutos a 80°C con 150 ml de metanol-agua 1:1, durante 30 minutos a temperatura ambiente con 100 ml de metanol-agua 1:1 y después se levó tres veces con 150 ml de acetona.

El material purificado se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante (4,3856 g).

60

Series 3.2 - 3.13

Las series se llevaron a cabo de acuerdo con el procedimiento general descrito para la serie 3. 1, según las condiciones especificadas en la tabla 3.

65

La figura 5 muestra el espectro de NMR ¹³C de la serie 3.7 en el que es posible apreciar que el lino permanece en el estado alomorfo I.

ES 2 268 390 T3

TABLA 3

Serie	Activación por haz de electrones	área _{N(éster)} FT-IR	Tiempo antes de reacción	Olefina [M]	Re-acción olef. /Aglu mol/mol	Producto olefina/ Aglu mol/mol	área _{N(éster)} FT-IR
3.1	20 kGy – N ₂	1,05 x 10 ⁻²	-	GMA 0,35	3,0	4 10 ⁻²	6,3 10 ⁻²
3.2	40 kGy – N ₂	1,79 x 10 ⁻²	-	GMA 0,35	3,0	0,40	0,46
3.3	60 kGy – N ₂	1,3 x 10 ⁻²	-	GMA 0,35	3,0	0,47	0,47
3.4	80 kGy – N ₂	1,55 x 10 ⁻²	-	GMA 0,35	3,0	0,80	0,79
3.5	80 kGy – N ₂	1,2 x 10 ⁻²	-	GMA 0,35	3,0	0,66	0,62
3.6	100 kGy – N ₂	9,4 x 10 ⁻³	-	GMA 1,40	6,0	1,1	0,9
3.7	100 kGy – N ₂	nd	19 días	GMA 0,35	3,0	0,3	0,37
3.8	150 kGy – N ₂	1,3 x 10 ⁻²	-	GMA 0,35	3,0	1,1	0,7
3.9	200 kGy – N ₂	nd	11 días	GMA 0,35	3,0	1,2	0,95
3.10	200 kGy – N ₂	nd	18 días	GMA 0,35	3,0	0,58	0,51
3.11	400 kGy – N ₂	nd	1 día	GMA 1,70	20,0	12,5	12,0
3.12	400 kGy – N ₂	nd	7 días	GMA 0,35	10,0	2,9	2,3
3.13	100 kGy – N ₂	nd	-	AGE 2,00	7,0	3,71 10 ⁻²	Nd

¹Por pesado
nd = no determinado

Ejemplo comparativo 4

Activación con haz de electrones de lino impregnado con GMA

Se impregnó una madeja de lino con soluciones de GMA bajo agitación durante 2 horas.

La madeja se extrajo y se secó varias horas con aire hasta que se obtuvo un peso constante.

El material fue tratado bajo nitrógeno con haz de electrones, con una dosis de 50-100 kGy. El material irradiado fue lavado exhaustivamente con agua-metanol a 80°C, y después con agua-metanol a temperatura ambiente, y finalmente con acetona (tres veces) a temperatura ambiente.

El material se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante.

La tabla 4 presenta los resultados obtenidos mediante este procedimiento y prueba que el uso de un procedimiento de una sola etapa no da lugar a la introducción de grupos funcionales en el polisacárido.

ES 2 268 390 T3

TABLA 4

Serie	GMA en acetona %	Aumento en peso de la madeja de lino atrás la impregnación	EB (kGy)	Producto GMA/Agluc mol/mol	área _{N(éster)} FT-IR
4.1	10	18%	50	nd	0,86 x 10 ⁻²
4.2	10	20%	100	1,17 x 10 ⁻²	1,16 x 10 ⁻²
4.3	20	56%	50	2,2 x 10 ⁻²	2,52 x 10 ⁻²
4.4	20	60%	100	3,26 x 10 ⁻²	3,0 x 10 ⁻²

nd = no determinado

Ejemplo 5

Activación con haz de electrones y funcionalización de *Quartz Sliver* con GMA

Serie 5.1

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, se agitó 300 ml de una solución de metanol-agua 1:1 vol., que contenía GMA (5% en vol.), bajo flujo de nitrógeno, durante 30 minutos a 80°C.

Se añadió una madeja de lino (*Quartz Sliver*, 5,15 g) tratada previamente con haz de electrones (100 kGy) a la solución de la reacción. La muestra se dejó reaccionar durante una hora bajo estas condiciones y después se enfrió. El material sólido se recuperó y se trató durante 30 minutos a 80°C con 150 ml de metanol-agua 1:1, durante 30 minutos a temperatura ambiente con 100 ml de metanol-agua 1:1 y después se levó tres veces con 150 ml de acetona.

El material purificado se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante (5,99 g).

Serie 5.2

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, se agitó 150 ml de una solución de metanol-agua 1:1 vol., que contenía GMA (20% en vol.), bajo flujo de nitrógeno, durante 30 minutos a 80°C.

Se añadió una madeja de *Quartz Sliver* (5,5 g) tratada previamente con haz de electrones (100 kGy) a la solución de la reacción. La muestra se dejó reaccionar durante una hora bajo estas condiciones y después se enfrió. El material sólido se recuperó y se trató durante 30 minutos a 80°C con 150 ml de metanol-agua 1:1, durante 30 minutos a temperatura ambiente con 100 ml de metanol-agua 1:1 y después se levó tres veces con 150 ml de acetona.

El material purificado se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante (13,8 g).

Serie 5.3

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, se agitó 200 ml de una solución de metanol-agua 1:1 vol., que contenía AGE (5% en vol.), bajo flujo de argón, durante 30 minutos a 80°C.

Se añadió una madeja de *Quartz Sliver* (5,52 g) tratada previamente con haz de electrones (100 kGy) a la solución de la reacción. La muestra se dejó reaccionar durante una hora bajo estas condiciones y después se enfrió. El material sólido se recuperó y se trató durante 30 minutos a 80°C con 150 ml de metanol-agua 1:1, durante 30 minutos a temperatura ambiente con 100 ml de metanol-agua 1:1 y después se levó tres veces con 150 ml de acetona.

El material purificado se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante (5,5 g).

ES 2 268 390 T3

TABLA 5

Serie	Haz de electrones (kGy)	Olefina [M]	Tiempo antes de funcional.	Reacción Olefina/ Aglu mol/mol	Producto GMA/Aglu mol/mol ¹	área _{N(éster)} ² FT-IR
5.1	100	GMA 0,35	-	3,0	0,18	0,17
5.2	100	GMA 1,20	-	6,0	1,7	1,58
5.3	100	AGE 2,50	-	9,0	1,47 x 10 ⁻²	-
5.4	400	GMA 0,35	12 días	3,0	1,5	1,42

¹ Por pesado tras la reacción y repetidos lavados
² área_{N(éster)} sliver no tratado: 4,29 x 10⁻³

Ejemplo 6

Activación de hilo Emerald con haz de electrones y funcionalización con GMA

En un matraz de fondo redondo de tres cuellos, se agitó 50 ml de una solución de metanol-agua 1:1 vol., que contenía GMA bajo flujo de nitrógeno, durante 30 minutos a 80°C.

Se añadió una madeja de fibra de lino (hilo *Emerald*) tratada previamente con un haz de electrones (400 kGy) a la solución de la reacción. La muestra se dejó reaccionar durante una hora bajo estas condiciones y después se enfrió. El material sólido se recuperó y se trató durante 30 minutos a 80°C con 150 ml de metanol-agua 1:1, durante 30 minutos a temperatura ambiente con 100 ml de metanol-agua 1:1 y después se levó tres veces con 150 ml de acetona.

El material purificado se secó con aire hasta que se obtuvo un peso constante.

Las distintas condiciones utilizadas en las series 6.1 y 6.2 se muestran en la Tabla 6.

TABLA 6

Serie	Tiempo antes de funcional.	GMA [M]	Reacción GMA/ Aglu mol/mol	GMA/Agluc ¹ mol/mol	área _{N(éster)} FT-IR
6.1	5 días	1,40	23,0	6,1	5,29
6.2	8 días	0,35	7,0	3,8	1,96

¹ Por pesado

Ejemplo 7

Activación del algodón con haz de electrones y funcionalización con GMA

Se llevó a cabo una pluralidad de series utilizando varios materiales de algodón de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 6. Las series se llevaron a cabo a 70°C durante una hora con una concentración de GMA 0,8 M (GMA/Agluc = 5,0). En la tabla 7 se muestran otras condiciones específicas.

ES 2 268 390 T3

TABLA 7

Serie	Material	Activación haz de electrones (kGy)	Producto GMA/Agluc ¹ mol/mol	área _{N(éster)} FT-IR
7.1	Algodón mercerizado ²	100 – N ₂	2,2 10 ⁻²	4,07 x 10 ⁻³
7.2	Algodón mercerizado ²	200 – N ₂	1,39	1,56
7.3	Algodón	100 – N ₂	2,7	1,72
7.4	Algodón hidrófilo ⁴	150 – N ₂	0,93	0,65
7.5	Algodón hidrófilo ⁴	150 – Aire	0,57	3,36 x 10 ⁻²
¹ Por pesado ² área N(éster) no tratado = 9,2 x 10 ⁻⁴ ³ área N(éster) no tratado = 3,55 x 10 ⁻⁴ ⁴ área N(éster) no tratado = 4,6 x 10 ⁻⁴				

Ejemplo 8

Activación de algodón-viscosa-elastán con haz de electrones y funcionalización con GMA

Se llevaron a cabo dos series en una fibra de 52% algodón, 43% viscosa 5% elastán.

Los resultados y las condiciones aplicadas se muestran en la tabla 8.

TABLA 8

Serie	Haz de electrones (kGy)	Tiempo antes de funcional.	GMA [M]	Reacción GMA/Agluc mol/mol	área _{N(éster)} FT-IR ¹
8.1	200	2 días	0,8	13	3,52 x 10 ⁻²
8.2	300	-	1,7	25	0,37
¹ área _{N(éster)} no tratado: 5,07 x 10 ⁻³					

Ejemplo 9

Activación de varios polisacáridos con haz de electrones y funcionalización con GMA

El procedimiento del ejemplo 6 se aplicó a muestras de varios polisacáridos. Los resultados y las condiciones aplicadas se muestran en la tabla 9.

ES 2 268 390 T3

TABLA 9

Serie	Material	Activación haz de electrones (kGy)	Tiempo antes de funcional.	GMA [M]	Reacción GMA/ Aglu c mol/mol	área _{N(éster)} FT-IR
Comp 9.1	Celulosa microcristalina ¹	100 – N ₂	-	0,8	3	0,10
Comp 9.2	Celulosa microcristalina ¹	200 – N ₂	-	0,8	3	0,47
Comp 9.3	Celulosa microcristalina ¹	200 – Aire	-	0,8	3	0,28
9.4	Viscosa de un filamento	200 – N ₂	1 día	0,8	10	5,7 x 10 ⁻²
Comp 9.5	Almidón de maíz ³	200 – N ₂	1 día	0,8	3	3,11 x 10 ⁻²
Comp 9.6	Almidón de maíz ³	300 – N ₂	-	2,0	3	7,4 x 10 ⁻²
¹ área N(éster) no tratado = 9,2 x 10 ⁻⁴ ² área N(éster) no tratado = 1,77 x 10 ⁻³ ; ² área N(éster) haz de electrones activado = 2,3 x 10 ⁻² ³ área N(éster) no tratado y tratado con haz de electrones = 0,0						

ES 2 268 390 T3

TABLA 10

Variación de señales EPR en tiempo para muestras irradiadas de lino

Material	0	1	4	5	14	21	28
↓ Días →							
Quartz Sliver 400 kGy	7,35 E9	3,69 E9	2,24 E9	2,43 E9	1,70 E9	1,38 E9	1,22 E9
Quartz Sliver 200 kGy	5,83 E9	3,24 E9	1,93 E9	2,00 E9	1,35 E9	1,33 E9	1,06 E9
Quartz Sliver 400 kGy		4,25 E9	2,3 E9	2,41 E9	1,14 E9	0,95 E9	0,86 E9
Quartz Sliver 200 kGy		3,82 E9	1,25 E9	1,54 E9	1,47 E9	1,215 E9	1,01 E9
Emerald Sliver 400 kGy		5,29 E9	2,5 E9	2,47 E9	1,19 E9	0,98 E9	0,91 E9
Emerald Sliver 200 kGy		3,94 E9	1,79 E9	1,76 E9	1,65 E9	1,27 E9	1,03 E9
Hilo Emerald 400 kGy	8,81 E9	4,13 E9	2,57 E9	2,73 E9	1,56 E9	1,18 E9	0,99 E9
Hilo Emerald 200 kGy		4,35 E9	1,74 E9	1,88 E9	1,78 E9	1,19 E9	1,10 E9

TABLA 11

Variación de señales EPR en tiempo para muestras irradiadas (200 KGy)

Material	0	1	2	3	7	14	22	32	51
↓ Días →									
Textil 1	3,47 E9	2,27 E9	1,95 E9	1,89 E9	1,42 E9	1,27 E9	1,13 E9	1,12 E9	1,08 E9
Textil 2	1,92 E9	1,66 E9	1,37 E9	1,41 E9	1,13 E9	1,00 E9	0,87 E9	0,79 E9	0,89 E9
Textil 3	3,80 E9	2,83 E9	2,59 E9	2,52 E9	2,00 E9	1,77 E9	1,55 E9	1,40 E9	1,53 E9
Viscosa	4,14 E9	1,20 E9	0,81 E9	0,79 E9	0,62 E9	0,57 E9	0,50 E9	0,49 E9	0,52 E9
Almidón	0,48 E9	0,085 E9	0,080 E9	0,050 E9	0,042 E9	0,031 E9	0,027 E9	0,024 E9	0,020 E9

Textil 1 = 52 % algodón, 43% viscosa, 5% elastán

Textil 2 = 70 % algodón, 30% poliéster

Textil 3 = 85 % algodón, 15% seda

* Ejemplo comparativo

ES 2 268 390 T3

TABLA 12

Variación de señales EPR en tiempo para muestras irradiadas (300 KGy)

Materiales	0	1	2	3	6	10	17	35
Algodón	5,97 E9	3,85 E9	3,15 E9	3,05 E9	2,85 E9	2,19 E9	2,13 E9	1,89 E9
Textil 1	4,80 E9	2,79 E9	2,22 E9	2,16 E9	1,80 E9	1,71 E9	1,57 E9	1,40 E9
Almidón	0,66 E9	0,11 E9	0,061 E9	0,053 E9	0,038 E9	0,022 E9	0,020 E9	0,023 E9

Textil 1 = 52 % algodón, 43% viscosa, 5% elastán

* Ejemplo comparativo

ES 2 268 390 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para funcionalización polisacáridos utilizando una fuente de radicales libres que forma radicales estables en la estructura del polisacárido y en el que el radical formado reacciona con una olefina funcionalizada, cuyo procedimiento comprende dos etapas: una primera etapa, en la cual se forma el radical libre en la cadena de polisacáridos, y una segunda etapa, en la que dicho radical reacciona con la olefina en ausencia de la fuente de radicales, **caracterizado** por el hecho de que el sacárido es en forma de fibra.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que la fuente de radicales libres es una fuente química o una fuente física.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado** por el hecho de que la fuente física se selecciona de plasma frío y radiación de haz de electrones, y la fuente química es un reactivo de Fenton.
- 15 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, **caracterizado** por el hecho de que el polisacárido se selecciona del grupo que consiste en lino, celulosa, viscosa, algodón.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** por el hecho de que el polisacárido se utiliza junto con unas o más fibras naturales o sintéticas.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** por el hecho de que las fibras naturales o sintéticas se seleccionan de seda, poliamida, poliéster, poliacrilato y poliolefina.
- 25 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1-6, **caracterizado** por el hecho de que en la primera etapa los radicales son generados por el haz de electrones y la dosis de radiación se encuentra comprendida entre 10 y 400 kGy.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por el hecho de que la dosis de radiación se encuentra comprendida entre 20 y 200 kGy.
- 30 9. Procedimiento según las reivindicaciones 1-8, **caracterizado** por el hecho de que los radicales estables tienen una vida media de 1 día.
10. Polisacáridos obtenibles por el procedimiento de las reivindicaciones 1-9.
- 35 11. Polisacáridos según la reivindicación 10, **caracterizado** por el hecho de que la relación mol olefina/eq glucosa anhidra se encuentra comprendida entre 10^{-3} y 2, preferiblemente entre 10^{-2} y 1.
- 40 12. Proceso para la preparación de polisacáridos o fibras de polímero funcionalizados cuyo proceso comprende:
- a) formar radicales estables en el polisacárido de una fuente del radical libre; y
- b) hacer reaccionar en ausencia de la fuente de radicales libres una olefina que contenga un grupo funcional con los radicales estables en el polisacárido.

45

50

55

60

65