

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro



(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum

24. Dezember 2014 (24.12.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/201484 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

*D01F 9/00* (2006.01) *C08L 5/00* (2006.01)  
*D01F 2/06* (2006.01) *D04H 1/28* (2012.01)  
*C08B 37/00* (2006.01) *D04H 3/013* (2012.01)

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/AT2014/000125

(22) Internationales Anmeldedatum:

13. Juni 2014 (13.06.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
A 483-2013 17. Juni 2013 (17.06.2013) AT

(71) Anmelder: LENZING AG [AT/AT]; Werkstrasse 2, 4860 Lenzing (AT).

(72) Erfinder: RÖDER, Thomas; Dürmauerstr. 51 I, A-4840 Vöcklabruck (AT). KAINDL, Gernot; Sommerfeldstrasse 9, A-4860 Lenzing (AT). REDLINGER, Sigrid; Untergallaberg 26, A-4860 Lenzing (AT). FIRGO, Heinrich; Billroth-Strasse 4, A-4840 Vöcklabruck (AT). KRONER, Gert; Roitham 29, A-4863 Seewalchen (AT).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)



WO 2014/201484 A1

(54) Title: HIGHLY ABSORBENT POLYSACCHARIDE FIBER AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung : HOCHSAUGFÄHIGE POLYSACCHARIDFASER UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing highly absorbent polysaccharide fibers containing a mixture of cellulose and  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  glucan as a fiber-forming substance. The invention also relates to highly absorbent fibers produced therefrom and to the use of said fibers.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochsaugfähigen Polysaccharidfasern, die als faserbildende Substanz eine Mischung von Cellulose und  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan enthalten sowie die daraus hergestellten hochsaugfähigen Fasern und ihre Verwendung.

## Hochsaugfähige Polysaccharidfaser und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige, hochsaugfähige Polysaccharidfaser, ihre Herstellung und Eigenschaften und deren 5 Verwendung.

### Stand der Technik

Vliesstoffe, englisch „Nonwovens“, sind aus textilen Fasern aufgebaute, poröse Flächengebilde. Hinsichtlich der Längen der eingesetzten Fasern wird zwischen Spinnvliesen aus Endlosfasern, die durch unmittelbares Ablegen 10 der Fasern nach dem Spinnprozess erhalten werden können, und Spinnfaservliesen aus Fasern mit definierter Schnittlänge, unterschieden. Diese werden entweder auf trockenem Wege, zum Beispiel durch Verpressen von Kardenbändern, wie es bei der Tamponherstellung der Fall ist, oder auf 15 nassem Wege, z. B. ähnlich der Papierherstellung mit anschließender Verfestigung, hergestellt. Neben natürlichen Fasern wie Wolle oder Baumwolle finden auch Chemiefasern, darunter Polypropylen oder Polyester Verwendung. Im Bereich der absorbierenden Nonwovens-Produkte werden 20 aufgrund ihres äußerst hydrophilen Charakters zu einem überwiegenden Teil cellulose Fasern eingesetzt. Deren hohe Absorptionskraft beruht auf der Eigenschaft der Cellulose, mit Wassermolekülen starke Wasserstoffbrücken zu bilden. Zudem zeichnen sich diese Fasern durch vollständige biologische 25 Abbaubarkeit aus. Neben Baumwolle und Zellstoff werden vor allem man-made-Cellulosefasern, sogenannte Celluloseregeneratfasern, wie Viskose- oder Lyocellfasern eingesetzt, da diese natürliche Cellulosefasern wie Baumwolle in Bezug auf Reinheit, Weichheit und Saugenschaften in weiten Bereichen übertreffen. Viscose- und Modal-Verfahren sollen für die Zwecke 30 der vorliegenden Erfindung auch zusammenfassend als „Xanthogenatverfahren“ bezeichnet werden, da in ihnen stets Polysaccharide mit CS2 zu den entsprechenden Xanthogenaten umgesetzt werden. Xanthogenat-Verfahren zur Herstellung von Cellulosefasern sind dem Fachmann seit Jahrzehnten grundsätzlich bekannt.

Beispiele für absorbierende Nonwovens-Produkte umfassen Wisch- und Reinigungstücher, Hygieneartikel wie Tampons oder Damenbinden, sterile Abdecktücher oder Wundpflegeprodukte für medizinische Anwendungen und kosmetische Erzeugnisse wie Reinigungspads oder Erfrischungstücher. Die Anforderungen an diese Erzeugnisse variieren in Abhängigkeit des Verwendungszwecks zum Teil erheblich. Wenn gleich gewisse Mindestfordernisse bestehen, vor allem hinsichtlich Faserdehnung und Schlingenfestigkeit, um ein problemloses Kardieren zu ermöglichen, sind die Ansprüche an die mechanischen Eigenschaften der Fasern weitaus geringer als im textilen Bereich. Wesentliche Aufgaben von absorbierenden Nonwovens betreffen die Aufnahme, den Transport, die Verteilung, die Freisetzung und/oder das Zurückhalten von Flüssigkeiten unter den jeweiligen Gebrauchsbedingungen. Zur Beurteilung dieser Eigenschaften haben sich zahlreiche Testmethoden etabliert, darunter das Wasserrückhaltevermögen nach DIN 53814, die Sinkzeit, das Wasserhaltevermögen, die Saugkapazität und Sauggeschwindigkeit gemäß Demand-Wettability-Test, die Dickenquellung und die Wasserdampfaufnahme. Die wichtigste Anforderung an die eingesetzten Fasern im Bereich absorbierender Nonwovens ist ein hohes Aufnahmevermögen für Wasser bzw. Flüssigkeiten im Allgemeinen, darunter Blut oder Harn. Zu dessen Quantifizierung werden vor allem das Wasserrückhaltevermögen und das Wasserhaltevermögen verwendet.

Das Wasserrückhaltevermögen, auch Quellwert genannt, gibt die Menge des festgehaltenen Wassers nach Benetzung und definiertem Abschleudern bezogen auf das trockene Ausgangsgewicht der Fasern in Prozent wieder. Es wird hauptsächlich durch die übermolekulare Faserstruktur und die Porencharakteristik bestimmt.

Das Wasserhaltevermögen entspricht jener Wassermenge, die von einem Faserbausch nach Untertauchen in Wasser und definiertem Abtropfen festgehalten wird. Es handelt sich vor allem um in den Kapillarräumen zwischen den Fasern festgehaltenes Wasser. Wesentliche Einflussgrößen

betreffen den Titer, die Kräuselung, die Querschnittsform und die Ausrüstung der Fasern.

Die aus der Literatur bekannten Verfahren zur Herstellung von

5 Celluloseregeneratfasern mit hohem Absorptionsvermögen lassen sich in drei Gruppen gliedern:

1. Physikalische Beeinflussung der Faserstruktur:

Die Möglichkeiten zur physikalischen Modifizierung der Faserstruktur sind

10 vielfältig und reichen von der Variation der Zusammensetzung der Spinnlösung und des Spinnbades bis zur Beeinflussung der Extrusion des Fadens und der Verstreckung. Durch besondere Absorptionskraft zeichnen sich Hohlfasern, zusammengefallene Hohlfaserstrukturen oder Fasern mit mehrschenkeligen, sogenannten multilobalen Querschnitten aus. Hohlfasern

15 können beispielsweise durch den Zusatz von Natriumcarbonat zur Viskose hergestellt werden. Bei Kontakt mit dem sauren Spinnbad wird Kohlendioxid freigesetzt, das die Fasern aufbläht und zur Ausbildung der Hohlstruktur führt. Die US4129679 (A) beschreibt nach einem derartigen Prozess hergestellte

Fasern. Eine Besonderheit dieses Verfahrens ist, dass die aufgeblähten

20 Fasern in sich zusammenfallen und dadurch mehrschenkelige Querschnitte bilden. Weitere Möglichkeiten, Fasern mit multilobaler Querschnittsform herzustellen, sind das Verspinnen der Celluloselösung durch Spinndüsen, deren Öffnungen drei oder mehr Schenkel, bevorzugt mit einem

Längen/Breitenverhältnis der Schenkel von 2:1 oder mehr, aufweisen. Ein

25 derartiges Verfahren wird in der WO8901062 (A1) beschrieben.

Fasern mit hohem Kräuselungsgrad verfügen ebenfalls über ausgeprägte

hydrophile Eigenschaften. Eine Beeinflussung der Kräuselung von

Viskosefasern ist beispielsweise durch Verwendung alternativer,

kräuselungsgebender Modifier und/oder niedrige Modifierkonzentrationen, die,

30 wie in EP0049710 (A1) beschrieben, unter Umständen bis auf Null reduziert werden können, in Kombination mit geänderten Viskosezusammensetzungen und Spinnbedingungen möglich.

Ein Nachteil dieser querschnittsmodifizierten Fasern ist die deutlich verschlechterte Verarbeitbarkeit in den Weiterverarbeitungsschritten (z.B. Kardierung).

5 2. Beeinflussung durch Inkorporation absorbierender Substanzen, insbesondere Polymere:

Durch den Zusatz von hydrophilen Polymeren wie Carboxymethylcellulose (US4289824 (A)), Alginsäure oder deren Salze (AT402828 (B)), Guarana (WO9855673 (A1)) oder Copolymerisaten aus Acryl- und Methacrylsäure zur 10 Celluloselösung kann das Wasseraufnahmevermögen von Celluloseregeneratfasern stark erhöht werden. In der DE2550345 (A1) werden Mischfasern aus einer Matrix aus regenerierter Cellulose mit hohem Fluidhaltevermögen durch in der Matrix dispergiertes N-Vinylamidpolymer beschrieben. Die US3844287 (A) schlägt die Herstellung von 15 hochsaugfähigem Material aus Mischfasern aus einer Grundmasse aus Celluloseregenerat, die ein Polyacrylsäuresalz in gleichmäßiger Verteilung enthält, vor. In beiden Fällen erfolgt die Faserherstellung nach dem Viskoseverfahren.

20 3. Chemische Veränderung der Celluloseregeneratfasern oder der eingesetzten Zellulose:

Ziel dieser Verfahren ist, das Absorptionsvermögen durch chemische Umsetzungen, die direkt an den Celluloseregeneratfasern oder der 25 faserbildenden Zellulose vorgenommen werden, zu erhöhen. Beispiele sind die Ppropfcopolymerisation der Cellulose mit Acrylsäure oder die Carboxymethylierung von Viskosefasern im niedrigsubstituierten Bereich. Ein derartiges Verfahren hat beispielsweise die JPH0351366 (A) zum Inhalt.

Aus anwendungstechnischer Sicht ist das Wasserrückhaltevermögen der 30 wichtigste Parameter im Bereich absorbierender Nonwovens, da dieser, im Gegensatz zum Wasserhaltevermögen, den praktischen Gegebenheiten stärker entspricht. So genügt es nicht, dass ein Tampon oder eine Wundaflage Körperflüssigkeit nur aufnimmt. Für die Gebrauchsfähigkeit ist

es wesentlich, dass die absorbierte Flüssigkeit auch bei Einwirkung von äußerer Kräften innerhalb des Fasermaterials gehalten wird.

Die beschriebenen physikalischen Fasermodifikationen betreffen im

5 Wesentlichen Oberflächeneigenschaften, beispielsweise die Querschnittsform und die Kräuselung der Fasern, und bewirken daher lediglich eine Erhöhung des Wasseraufnahmevermögens. Das Wasserrückhaltevermögen wird nicht oder kaum beeinflusst.

10 Durch chemische Modifizierungen und/oder durch Inkorporation absorbierender Substanzen lässt sich das Wasserrückhaltevermögen der Fasern verändern, die Einführung nicht-cellulosischer Gruppen ist aber nicht unproblematisch. So kann unter Umständen die biologische Abbaubarkeit nicht mehr in vollem Umfang gegeben sein. Dies ist beispielsweise bei der  
15 Inkorporation von Copolymerisaten aus Acryl- und Methacrylsäure der Fall. Ein weiterer Nachteil besteht in der Gefahr des Überschreitens maximal zulässiger Extrakt- oder Aschegehalte. So bildet sich bei der Veraschung sodiumcarboxylatgruppenhaltiger Cellulosefasern immer auch eine gewisse Menge an Natriumcarbonat. Die Einbringung geladener Gruppen erschwert  
20 die Einhaltung vorgeschriebener pH-Toleranzbereiche.  
Natriumcarboxylatgruppenhaltige Nonwovens weisen beispielsweise oftmals einen pH-Wert auf, der deutlich im alkalischen Bereich liegt.

Die US 7,000,000 beschreibt Fasern, die durch Verspinnen einer Lösung von Polysacchariden, die im Wesentlichen aus Hexose-Wiederholungseinheiten

25 bestehen, die über  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft sind, erhalten werden. Diese Polysaccharide können hergestellt werden, indem eine wässrige Lösung von Saccharose mit Glucosyltransferase (GtfJ), isoliert aus *Streptococcus salivarius*, in Kontakt gebracht wird (Simpson et al. Microbiology, vol 41, pp 1451-1460 (1995)). „Im Wesentlichen“ bedeutet in  
30 diesem Zusammenhang, dass innerhalb der Polysaccharidketten vereinzelt Fehlstellen auftreten können, an denen andere Bindungskonfigurationen auftreten. Diese Polysaccharide sollen für die Zwecke der vorliegenden Erfindung als „ $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan“ bezeichnet werden.

Gemäß der US 7,000,000 soll das  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan derivatisiert, bevorzugt acetyliert, werden. Das Lösungsmittel ist bevorzugt eine organische Säure, eine organische Halogenverbindung, ein fluorierter Alkohol oder eine Mischung aus solchen Komponenten. Diese Lösungsmittel sind teuer und 5 aufwendig zu regenerieren. Über die Absorptionseigenschaften der auf diese Weise hergestellten Fasern offenbart die US 7,000,000 nichts.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich Verfahren betreffend die chemische Modifikation der Cellulose oder der Celluloseregeneratfasern und die Inkorporation von hoch absorptiven Substanzen in die Cellulosematrix 10 nicht durchgesetzt haben. Die Gründe dafür sind vielfältig und liegen beispielsweise daran, dass der Mehraufwand aufgrund zusätzlicher Prozessschritte zu hoch ist, eingesetzte hochabsorbierende Substanzen zu teuer oder aus physiologischer und/oder toxikologischer Sicht abzulehnen sind, die gewünschten Absorptionseigenschaften nicht erzielt oder gewisse 15 mechanische Mindeststandards, beispielsweise bei hohen nötigen Füllgraden, nicht erreicht werden.

### **Aufgabe**

Die Aufgabe bestand gegenüber diesem Stand der Technik darin, eine Faser 20 sowie ein Verfahren zu deren Herstellung zur Verfügung zu stellen, die keine Querschnitts- und chemische Modifizierung erfordert, und aus physiologischer und/oder toxikologischer Sicht völlig unbedenklich ist, aber trotzdem über ein deutlich erhöhtes Wasserrückhaltevermögen verfügt.

### **Beschreibung der Erfindung**

25 Die Lösung der oben beschriebenen Aufgabe besteht in einem Verfahren zur Herstellung einer hochsaugfähigen Polysaccharid-Faser nach einem Xanthogenat-Verfahren, wobei die faserbildende Substanz eine Mischung aus Cellulose und  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan enthält. Erfindungsgemäß wird das erreicht, indem der Cellulosexanthogenatlösung eine  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan-haltige 30 Natronlaugelösung zugesetzt wird. Die Zugabe dieser Glucan-Lösung kann an verschiedenen Stellen des Prozesses erfolgen. Eine solche Polysaccharid-

Faser soll für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Viscose- oder Modal-Faser bezeichnet werden, obwohl sie neben Cellulose noch ein weiteres faserbildendes Polysaccharid, nämlich das  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan, enthält..

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung soll der Begriff „Faser“ sowohl

- 5 Stapelfasern mit definierter Schnittlänge als auch Endlosfilamente umfassen. Sämtliche im Folgenden beschriebenen Prinzipien der Erfindung gelten grundsätzlich sowohl für Stapelfasern als auch für Endlosfilamente.

Der Einzelfasertiter der erfindungsgemäßen Fasern kann zwischen 0,1 und 10 dtex betragen. Bevorzugt ist er zwischen 0,5 und 6,5 dtex und besonders bevorzugt zwischen 0,9 und 6,0 dtex. Im Falle von Stapelfasern beträgt die Schnittlänge üblicherweise zwischen 0,5 und 120 mm, bevorzugt zwischen 20 und 70 mm und besonders bevorzugt zwischen 35 und 60 mm. Im Falle von Endlosfilamenten beträgt die Anzahl der Einzofilamente im Filamentgarn zwischen 50 und 10.000, bevorzugt zwischen 50 und 3.000.

- 15 Das  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan kann hergestellt werden, indem eine wässrige Lösung von Saccharose mit Glucosyltransferase (GtfJ) isoliert aus *Streptococcus salivarius* in Kontakt gebracht wird (Simpson et al. *Microbiology*, vol 41, pp 1451-1460 (1995), US 7,000,000).

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan zu mindestens 90 % aus Hexose-Einheiten und mindestens 50 % der Hexose-Einheiten sind durch  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft.

Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Faser besteht prinzipiell aus folgenden wesentlichen Schritten:

- 25 1.a. Herstellung von Alkalicellulose und deren Xanthogenierung
- 1.b. Herstellung einer alkalischen Glucanlösung
2. Mischung der beiden Lösungen

3. Ausspinnen der  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  Glucan-haltigen Spinnlösung durch eine Düse in ein schwefelsaures Spinnbad, Verstreckung der Fasern und Nachbehandlung.

Die Gesamtkonzentration der faserbildenden Substanz in der Spinnlösung  
5 kann zwischen 4 und 15 Gew.-% betragen, bevorzugt sind 5,5 bis 12 Gew.-%.

Die faserbildende Substanz im erfindungsgemäßen Verfahren kann zwischen 1 und 99 Gew.-%  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan enthalten. Besonders bevorzugt ist ein Anteil des  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucans zwischen 5 und 45 Gew.-%. Unterhalb 5% ist der Effekt des  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  Glucan-Zusatzes für übliche Anwendungen der  
10 erfindungsgemäßen Fasern zu gering; oberhalb 45% werden Konkurrenzreaktionen um das CS2 in der Spinnlösungen zu groß und die Spinnbarkeit der Lösung nimmt deutlich ab. Beide Grenzen können jedoch unter besonderen Bedingungen bzw. für besondere Anwendungen der erfindungsgemäßen Fasern überschritten werden; auch Fasern mit einem  
15  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan-Anteil zwischen 1 und 5 Gew.-% bzw. zwischen 45 und 99 Gew.-% sind vom Umfang der vorliegenden Erfindung ausdrücklich mit umfasst.

Der restliche Anteil an der faserbildenden Substanz besteht bevorzugt im  
20 Wesentlichen aus Cellulose. „Im Wesentlichen“ bedeutet in diesem Zusammenhang, dass geringe Mengen anderer Substanzen enthalten sein können, die vor allem aus dem cellulosischen Rohstoff, im Allgemeinen dem Zellstoff stammen. Solche andere Substanzen sind vor allem Hemicellulose und andere Saccharide, Ligninreste oder Ähnliches. Sie sind auch in handelsüblichen Viskose- und Modalfasern enthalten.  
25

Der Umfang der vorliegenden Erfindung soll jedoch ausdrücklich auch solche Fasern umfassen, die neben den bisher genannten Bestandteilen auch weitere Polysaccharide oder funktionale Additive, wie sie in der Nonwovens- und Textilindustrie allgemein bekannt sind, enthalten.  
30

Der Polymerisationsgrad des im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten  $\alpha(1 \rightarrow 3)$  Glucans, ausgedrückt als Gewichtsmittel  $DP_w$ , kann zwischen 200 und 2000 liegen; bevorzugt sind Werte zwischen 500 und 1000.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine hochsaugfähige

5 Polysaccharid-Faser, hergestellt nach einem Xanthogenat-Verfahren, die Cellulose und  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan enthält. Die faserbildende Substanz der erfindungsgemäßen Faser enthält zwischen 1 und 99 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 45 Gew.-%  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan der

10 erfindungsgemäßen Polysaccharid-Faser zu mindestens 90 % aus Hexose-Einheiten und mindestens 50 % der Hexose-Einheiten sind durch  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäße Faser ein außerordentlich hohes Wasserrückhaltevermögen von mindestens 90% aufweist. Je nach Zusammensetzung und Herstellungsweise ist das 15 Wasserrückhaltevermögen sogar größer als 100%.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Fasern zur Herstellung von verschiedenen trocken- und nass gelegten Papieren, Vliesstoffen, Hygieneartikeln wie Tampons,

20 Slipeinlagen und Windeln und sonstigen Vliesstoffen, insbesondere absorbierenden Nonwovens-Produkten, aber auch von textilen Erzeugnissen wie Garnen, Geweben, Gestricken oder Gewirken.

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen beschrieben. Die

Erfindung ist jedoch ausdrücklich nicht auf diese Beispiele beschränkt,

25 sondern umfasst auch alle anderen Ausführungsformen, die auf dem gleichen erfinderischen Konzept beruhen.

## Beispiele

Der Polymerisationsgrad der  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucane wurde mittels GPC in DMAc/LiCl ermittelt. Im Folgenden wird stets das Gewichtsmittel des Polymerisationsgrades ( $DP_w$ ) angegeben.

5 Beispiel 1:

Eine wässrige Viskosexanthogenat-Lösung, enthaltend 29,8 Gew.-% Cellulose, 14,9 Gew.-% NaOH und 8 Gew.-% Schwefel, wurde in einem Löseaggregat mit einer Löselauge 1 enthaltend 4,5 Gew.-% NaOH und danach mit einer Löselauge 2 enthaltend 9 Gew.-%  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan und 4,5 Gew.-% NaOH und abschließend mit Wasser umgesetzt. Die so hergestellte Viskose enthielt 8,90 Gew.-% faserbildendes Material, 5,20 Gew.-% NaOH und 2,4 Gew.-% Schwefel (für 100% Cellulose als faserbildendes Material), mit einem Reifeindex von 14 Hottenroth und einer Kugelfallviskosität von 80 Sekunden (bestimmt gemäß dem Zellcheming-Merkblatt III/5/E). Es wurden 10 Viskoselösungen mit 10 und 25%  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan hergestellt. Die Glucan-Mengen beziehen sich auf den Anteil des  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucans an der faserbildenden Substanz. Diese Viskosen enthalten 2,2 Gew.-% Schwefel (10% Glucan und 90% Cellulose als faserbildendes Material) bzw. 1,8 Gew.-% Schwefel (25% Glucan und 75% Cellulose als faserbildendes Material). Die 15 Lösung wurde mittels einer Spinndüse in ein Regenerierbad, enthaltend 100 g/l Schwefelsäure, 330 g/l Natriumsulfat und 15 g/l Zinksulfat, gesponnen. Die Spinndüse hatte 1053 Löcher mit 50  $\mu\text{m}$  Durchmesser. Der Viskosespinnlösung wurden 0,5 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Hilfsmittels zugesetzt. Zur Erzielung einer entsprechenden Faserfestigkeit erfolgt eine 20 Verstreckung im Zweitbad (92 C, 15 g/l H2S04) von ca. 75%. Die 25 Abzugsgeschwindigkeit beträgt 50 m/min.

In einem Vergleichsbeispiel 1 wurde die Viskose aus Beispiel 1 ohne Zusatz der Glucan-NaOH-Lösung, aber unter ansonsten gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 zu Fasern versponnen.

30 Die Eigenschaften der erhaltenen Fasern sind in der Tabelle 1 angegeben:

Beispiel 2:

Eine Viskose, enthaltend 8,70 Gew.-% Cellulose, 5,20 Gew.-% NaOH und 2,3 Gew.-% Schwefel, mit einem Reifeindex von 15 Hottenroth und einer Kugelfallviskosität von 75 Sekunden (bestimmt gemäß dem Zellcheming-

- 5 Merkblatt III/5/E) wurde mittels einer Spinndüse in ein Regenerierbad, enthaltend 100 g/l Schwefelsäure, 310 g/l Natriumsulfat und 15 g/l Zinksulfat, gesponnen. Die Spinndüse hatte 1053 Löcher mit 50µm Durchmesser. Der Viskosespinnlösung wurden 0,5 Gew.-% eines stickstoffhaltigen Hilfsmittels zugesetzt. Zur Erzielung einer entsprechenden Faserfestigkeit erfolgt eine  
10 Verstreckung im Zweitbad (92 C, 15 g/l H<sub>2</sub>S04) von ca. 75%. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 50 m/min.

Der Viskoselösung wurden vor der Spinndüse mithilfe einer zwangsfördernden Pumpe entsprechende Mengen einer wässrigen  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -

Glucan-NaOH-lösung (5 Gew.-% NaOH, 8 Gew.-%  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan)

- 15 zugesetzt, so dass Fasern mit 10, 15 und 30% Glucan hergestellt werden konnten. Diese Glucan-Mengen beziehen sich auf den Anteil des  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucans an der gesamten faserbildenden Substanz der Polysaccharidfasern.

In einem Vergleichsbeispiel 2 wurde die Viskose aus Beispiel 2 ohne Zusatz

der Glucan-NaOH-Lösung, aber unter ansonsten gleichen Bedingungen wie in

- 20 Beispiel 2 zu Fasern versponnen.

Die Eigenschaften der erhaltenen Fasern sind in der Tabelle 1 angegeben:

Tabelle 1

Beispiel	Zusatz	Glucan-Menge %	Titer dtex	FFk cN/tex	FDk %	WRV %
Vergleichs-Beispiel 1	ohne	-	1,7	27,4	16,2	86
1a	Glucan DP <sub>w</sub> 800	10	1,7	27,4	16,5	94
1b	Glucan DP <sub>w</sub> 800	20	1,7	24,7	14,6	107
Vergleichs-Beispiel 2	ohne	-	1,3	29,6	15,8	87
2a	Glucan DP <sub>w</sub> 1000	10	1,3	28,6	17,9	95
2b	Glucan DP <sub>w</sub> 1000	15	1,3	26,1	18,1	116
2c	Glucan DP <sub>w</sub> 1000	25	1,3	23,6	19,4	124

FFk Faserfestigkeit konditioniert

5 FDk Faserdehnung konditioniert

WRV Wasserrückhaltevermögen

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer hochsaugfähigen Polysaccharid-Faser nach einem Xanthogenat-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die faserbildende Substanz eine Mischung aus Cellulose und  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan enthält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die faserbildende Substanz zwischen 1 und 99 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 45 Gew.-%  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verfahren ein Viscoseverfahren ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan zu mindestens 90 % aus Hexose-Einheiten besteht und mindestens 50 % der Hexose-Einheiten durch  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft sind.
5. Verfahren gemäß den vorhergehenden Ansprüchen, wobei die Faser eine Stapelfaser oder ein Endlosfilament ist.
6. Hochsaugfähige Polysaccharid-Faser, hergestellt nach einem Xanthogenat-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass sie als faserbildende Substanz Cellulose und  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan enthält.
7. Faser nach Anspruch 6, wobei die faserbildende Substanz zwischen 1 und 99 Gew.-%, bevorzugt zwischen 5 und 45 Gew.-%  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan enthält.
8. Faser nach Anspruch 6, wobei das  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -Glucan zu mindestens 90 % aus Hexose-Einheiten besteht und mindestens 50 % der Hexose-Einheiten durch  $\alpha(1 \rightarrow 3)$ -glycosidische Bindungen verknüpft sind.
9. Faser gemäß Anspruch 6, wobei die Faser ein Wasserrückhaltevermögen von mindestens 90% aufweist, bevorzugt größer 100%.
10. Faser gemäß den vorhergehenden Ansprüchen, wobei die Faser eine Stapelfaser oder ein Endlosfilament ist.
11. Verwendung der Faser nach Anspruch 6 zur Herstellung von Vliesstoffen, Hygieneartikeln, insbesondere Tampons, Slipeinlagen und

Windeln und sonstigen, absorbierenden Nonwovens-Produkten und Papieren.

12. Verwendung der Faser nach Anspruch 6 zur Herstellung von textilen Erzeugnissen wie Garnen, Geweben, Gestricken oder Gewirken.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/AT2014/000125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER	INV.	D01F9/00	D01F2/06	C08B37/00	C08L5/00	D04H1/28
		D04H3/013				

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

D01F C08B C08L D04H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/04148 A1 (CHEMIEFASER LENZING AG [AT]; SCHLANGEN JOERG [AT]) 6 February 1997 (1997-02-06) abstract; claims 1,8,9; examples 2-4,6; tables 2,3,4,5 ----- DE 30 36 415 A1 (CHEMIEFASER LENZING AG [AT]) 30 April 1981 (1981-04-30) abstract; claims 1,4,5; examples 1-4,6; table 1 ----- WO 2013/052730 A1 (DU PONT [US]) 11 April 2013 (2013-04-11) abstract; examples 7-14 -----	1-12 1-12 1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
---	--

26 September 2014

08/10/2014

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer
--	--------------------

Malik, Jan

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/AT2014/000125

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9704148	A1	06-02-1997	AU 6348096 A WO 9704148 A1	18-02-1997 06-02-1997
DE 3036415	A1	30-04-1981	AT 363578 B DE 3036415 A1 FR 2467895 A1 GB 2062652 A IT 1143044 B	10-08-1981 30-04-1981 30-04-1981 28-05-1981 22-10-1986
WO 2013052730	A1	11-04-2013	AU 2012318526 A1 CA 2851312 A1 CN 103958752 A EP 2764145 A1 KR 20140072167 A WO 2013052730 A1	17-04-2014 11-04-2013 30-07-2014 13-08-2014 12-06-2014 11-04-2013

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2014/000125

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. D01F9/00 D01F2/06 C08B37/00 C08L5/00 D04H1/28  
 D04H3/013

ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

D01F C08B C08L D04H

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 97/04148 A1 (CHEMIEFASER LENZING AG [AT]; SCHLANGEN JOERG [AT]) 6. Februar 1997 (1997-02-06) Zusammenfassung; Ansprüche 1,8,9; Beispiele 2-4,6; Tabellen 2,3,4,5 -----	1-12
A	DE 30 36 415 A1 (CHEMIEFASER LENZING AG [AT]) 30. April 1981 (1981-04-30) Zusammenfassung; Ansprüche 1,4,5; Beispiele 1-4,6; Tabelle 1 -----	1-12
A	WO 2013/052730 A1 (DU PONT [US]) 11. April 2013 (2013-04-11) Zusammenfassung; Beispiele 7-14 -----	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26. September 2014

08/10/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Malik, Jan

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/AT2014/000125

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9704148	A1	06-02-1997	AU WO	6348096 A 9704148 A1		18-02-1997 06-02-1997
DE 3036415	A1	30-04-1981	AT DE FR GB IT	363578 B 3036415 A1 2467895 A1 2062652 A 1143044 B		10-08-1981 30-04-1981 30-04-1981 28-05-1981 22-10-1986
WO 2013052730	A1	11-04-2013	AU CA CN EP KR WO	2012318526 A1 2851312 A1 103958752 A 2764145 A1 20140072167 A 2013052730 A1		17-04-2014 11-04-2013 30-07-2014 13-08-2014 12-06-2014 11-04-2013