



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105705523 B

(45)授权公告日 2020.03.31

(21)申请号 201480035218.9

(22)申请日 2014.06.13

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105705523 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(30)优先权数据  
A490/2013 2013.06.18 AT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.12.18

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/AT2014/000122 2014.06.13

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/201481 DE 2014.12.24

(73)专利权人 杜邦工业生物科学美国有限责任公司

地址 美国特拉华州

(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.  
C08B 37/00(2006.01)  
D01D 5/06(2006.01)  
D01F 9/00(2006.01)

审查员 李椰

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

本发明涉及使用氢氧化钠水溶液作为溶剂以制备包含 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3)葡聚糖作为形成纤维的物质的多糖纤维的直接溶解法,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 $\rightarrow$ 3) 葡聚糖的多糖纤维的方法, 其特征在于, 所述方法为直接溶解法并且在所述直接溶解法中使用的溶剂为氢氧化钠水溶液, 和该方法中使用纺丝浴, 并且在所述纺丝浴中的 $H_2SO_4$ 浓度为200-500g/l或者在所述纺丝浴中的 $H_2SO_4$ 浓度为20-60g/l。

2. 根据权利要求1的方法, 其中在由 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 葡聚糖在氢氧化钠水溶液中形成的纺丝溶液中的NaOH浓度为4.0-5.5重量%, 基于所述纺丝溶液的总量计。

3. 根据权利要求1的方法, 其中将所纺出的纤维随后在酸性再生浴中拉伸。

4. 根据权利要求1的方法, 其中至少90%的所述 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 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 $\rightarrow$ 3) 糖苷键连接。

5. 根据权利要求1-4任一项的方法, 其中所述纤维为短纤维或连续长丝。

6. 多糖纤维, 其形成纤维的物质为 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 葡聚糖, 所述多糖纤维按照直接溶解法在氢氧化钠水溶液中制备, 其特征在于, 其具有至少15.3cN/tex的经调理的纤维强度。

7. 根据权利要求6的纤维, 其中至少90%的所述 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 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 $\rightarrow$ 3) 糖苷键连接。

8. 根据权利要求6或7的纤维, 其中所述纤维为短纤维或连续长丝。

9. 根据权利要求6的纤维用于制造纺织产品的用途。

10. 根据权利要求9的用途, 其中所述纺织产品是纱线、编织物和针织物。

11. 根据权利要求6的纤维用于制造无纺布料的用途。

12. 根据权利要求9-11任一项的用途, 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] 本发明涉及使用氢氧化钠水溶液作为溶剂以制备包含 $\alpha(1\rightarrow3)$  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,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] 所有粘胶法的重大缺点是使用 $CS_2$ ,其必须以巨大花费来回收。

[0008] 种类名“莱赛尔纤维”由BISFA指派为纤维素纤维,其由有机溶剂中的溶液制备而不形成衍生物。

[0009] 然而迄今仅实现了用于工业大规模制备莱赛尔种类纤维的方法,更确切地说是氧化胺法。在该方法中,使用氧化叔胺,优选N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)作为溶剂。

[0010] 很久以来就已知氧化叔胺作为用于纤维素的可选溶剂。由US 2,179,181例如已知,氧化叔胺能够溶解纤维素而不使其衍生化并且可以由这些溶液制备纤维素模制体例如纤维。在US 3,447,939中描述了环状氧化胺作为用于纤维素的溶剂。

[0011] 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。例如,尤其EP 356 419 B1描述了溶液制备和EP 584 318 B1描述了纤维素在氧化叔胺水溶液中的此类溶液的纺丝。

[0012] 莱赛尔法作为直接溶解法从生态学角度看比粘胶法明显更不令人担心,但是由于几乎完全闭合的循环的经济必要性而具有工艺技术上的缺点,这是因为物质可能在循环中富集。

[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] 但是研究也已证实, $\alpha(1\rightarrow3)$  葡聚糖在稀释的氢氧化钠水溶液中可溶。

[0017] 发明目的

[0018] 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的直接溶解法,其在没有粘胶法中必需的 $\text{CS}_2$ 和没有莱赛尔法的昂贵的循环闭合的情况下亦可。

[0019] 发明描述

[0020] 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直接溶解法,其中该直接溶解法基于氢氧化钠水溶液。

[0021] 本发明的主题因此一方面是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,其中该方法是直接溶解法并且溶剂是氢氧化钠水溶液。

[0022] 令人意外地确定,标准纺丝浴如在粘胶法中所使用的那些(其包含大约100g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 和大约250g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )得到非常差的结果,但是两种另外的非常不同的纺丝浴组成得到明显更好的结果。

[0023] 1.高度酸纺丝:已确定,在增加纺丝浴中的硫酸浓度的情况下,明显改善了再生细丝的细丝形成和可拉伸性。所研究的具有良好纺丝特性的范围包括200–500克硫酸/升纺丝浴。

[0024] 2.低度酸纺丝:显示出明显更好的纺丝可靠性的第二个纺丝范围为低于60克/升纺丝浴的非常低的酸浓度,优选为20–60g/l。用双浴系统也达到良好结果,其中第一浴具有非常高的盐含量和非常低的酸浓度,由此该纺丝细丝首先仅凝结并在第二酸性再生浴中才再生。

[0025] 因此在根据本发明的方法的一个优选的实施方案中,纺丝浴中的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度为200–500g/l。

[0026] 因此在根据本发明的方法的第二个优选的实施方案中,纺丝浴中的 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 浓度为20–60g/l。

[0027] 在根据本发明的方法的一个优选的实施方案中,将所纺出的纤维随后在酸性再生浴中拉伸。

[0028] 纺丝溶液中的NaOH浓度根据本发明应当为4.0–5.5重量%,基于该纺丝溶液的总量计。在该范围之外,得到的葡聚糖可溶性不足。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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))。

[0032] 在根据本发明的方法的一个优选的实施方案中, 至少90%的 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 葡聚糖由己糖单元组成, 并且至少50%的己糖单元通过 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 糖苷键连接。

[0033] 用于制备根据本发明的纤维的方法由下列步骤组成:

[0034] 1. 制备在稀释的氢氧化钠水溶液中的 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 葡聚糖溶液,

[0035] 2. 将含 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 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。

[0036] 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4.5-12重量%。

[0037] 在根据本发明的方法中使用的 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 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。

[0038] 在一个优选的实施方案中, 根据本发明的多糖纤维的至少90%的 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 葡聚糖由己糖单元组成, 并且至少50%的己糖单元通过 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 糖苷键连接。

[0039] 同样, 本发明的主题是上述的其形成纤维的物质为 $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 葡聚糖并且按照同样上述直接溶解法在氢氧化钠水溶液中制备的多糖纤维。

[0040] 同样, 本发明的主题是根据本发明的纤维用于制造纺织产品例如纱线、织物、编织物或针织物以及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的用途。

[0041] 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

[0042]  $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 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 ( $DP_w$ )。

[0043] 实施例1:

[0044] 将包含9% $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 葡聚糖 ( $DP_w$ 为800) 和4.5重量%NaOH的葡聚糖水溶液冷却至3 $^{\circ}$ C, 过滤并排气。将该溶液借助于喷丝头喷到具有35 $^{\circ}$ C并包含300g/l硫酸和50g/l硫酸钠的纺丝浴中。该喷丝头具有53个直径50 $\mu$ m的孔。为了达到相应的纤维强度, 在再生浴 (97 $^{\circ}$ C, 25g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 中进行拉伸。拉撤速度为30m/min。

[0045] 所获得的纤维的性能在表1中加以说明:

[0046] 实施例2:

[0047] 将包含9% $\alpha$  (1 $\rightarrow$ 3) 葡聚糖 ( $DP_w$ 为1000) 和4.8重量%NaOH的葡聚糖水溶液冷却至0 $^{\circ}$ C, 过滤并排气。将该溶液借助于喷丝头喷到具有20 $^{\circ}$ C并包含35g/l硫酸、280g/l硫酸钠和45g/l硫酸锌的纺丝浴中。该喷丝头具有53个直径40 $\mu$ m的孔。为了达到相应的纤维强度, 在再生浴 (92 $^{\circ}$ C, 55g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 中进行拉伸。拉撤速度为25m/min。所获得的纤维的性能在表1中加以说明:

[0048] 表1

[0049]

实施例	纤度 dtex	FFk cN/tex	FDk %
实施例 1	1.7	15.3	11.1
实施例 2	1.3	19.1	9.2

[0050] FFk 纤维强度,经调理

[0051] FDk 纤维伸长,经调理