

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 047**

51 Int. Cl.:  
**A61L 15/46** (2006.01)  
**A61L 15/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04702465 .8**  
96 Fecha de presentación: **15.01.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1583567**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.10.2005**

54 Título: **Toallita limpiadora atrapabacterias**

30 Prioridad:  
**15.01.2003 EP 03075121**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**22.05.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**22.05.2012**

73 Titular/es:  
**SCA HYGIENE PRODUCTS AB  
BACKSTENSGATAN 5 MOLNDAL  
405 03 GOTEBOG, SE**

72 Inventor/es:  
**BESEMER, Arie, Cornelis;  
VAN BRUSSEL-VERRAEST, Dorine, Lisa;  
VERWILLIGEN, Anne-Mieke, Yvonne, Wilhelmina;  
HIMMELMANN, Gunilla;  
MALMGREN, Kent;  
ANDREASSON, Bo y  
BERLAND, Carolyn**

74 Agente/Representante:  
**Ungría López, Javier**

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).

ES 2 381 047 T3

## DESCRIPCIÓN

Toallita limpiadora atrapabacterias

- 5 La presente invención se refiere a materiales fibrosos desechables para inmovilizar microbios con el fin de eliminar o inactivar los microbios, y a su uso. La invención se refiere, en particular, a un producto de limpieza (toallita limpiadora) que contiene estos materiales fibrosos con el fin de eliminar o controlar microorganismos.

### Antecedentes

- 10 La contaminación bacteriana en productos de higiene se controla habitualmente incorporando agentes antibacterianos. Análogamente, la acción antibacteriana del material de limpieza puede mejorarse mediante la incorporación de bactericidas. El documento WO 00/58092 (US 6.258.455) describe un paño de limpieza antimicrobiano que comprende una microfibras de poliamida catiónica y una fibra de acetato de celulosa antibacteriana que contiene un agente antimicrobiano, hiladas junto con una fibra de poliéster para aumentar la resistencia. El paño puede usarse para eliminar bacterias de una superficie. En contraste, el documento EP 1247534 describe el uso de papel o no tejido, sin pretratar y seco, para limpiar bacterias de las manos.

- 20 El documento US 4.791.063 describe un dispositivo de separación fibroso para atrapar bacterias, en el que la fibra es una celulosa a la que se le ha unido covalentemente un polímero catiónico. El polímero catiónico puede ser un poli(met)acrilato que tiene unidades de acrilato de dietilaminoetilo (DEAE) como grupos catiónicos y unidades de acrilato de glicidilo como grupos de unión a celulosa. Los grupos de DEAE pueden estar cuaternizados. Se describe que estos derivados de celulosa tienen una capacidad de absorción de proteínas mejorada. El polímero catiónico también puede ser un poliolefineno acoplado a celulosa con un reticulante, tal como éter diglicidílico de butanodiol. La celulosa catiónica resultante se usa como un material de columna para filtrar bacterias de una solución.

- 30 La fibra celulósica catiónica es un producto conocido. El documento US 4.505.775 describe una celulosa catiónica obtenida mediante reacción de fibra de celulosa con un condensado de epíclorhidrina y dimetilamina. La fibra catiónica tiene características de retención de colorante mejoradas. Un estudio más reciente de fibras de celulosa catiónica se da en Gruber et al., en Cellulose Derivatives, Modification, Characterisation and Nanostructures, Ed. T.J. Heinze y W.G. Glasser, A.C.S., Washington D.C., 1998.

- 35 El documento WO 01/92632 (EP 1291460) describe el acoplamiento de aminoácidos básicos tales como lisina y arginina con fibras de celulosa, que da como resultado bajos grados de funcionalización (1,7 y 1,8 grupos sustituyentes, respectivamente, por 100 unidades recurrentes de la celulosa). Las fibras tratadas son para su uso como un producto antibacteriano. La solicitud estadounidense 2002/0177828 (WO 03/039602) describe vendajes para heridas que tienen un recubrimiento injertado con polimetacrilato cationizado. Los productos tienen propiedades antimicrobianas.

- 40 También se conocen fibras celulósicas funcionalizadas con aldehído y otras, por ejemplo de los documentos WO99/23117, WO00/50462, WO00/50463 y WO01/34656. Éstas tienen, por ejemplo, una resistencia en húmedo mejorada cuando se usan como material de papel o tisú. Moléculas pequeñas que contienen grupos carbonilo tales como aldehídos (C6-C12) lineales, formaldehído, glioxal, glutaraldehído, acetona, dietilcetona etc., se conocen para su uso como microbiocida o conservante (por ejemplo, documentos EP 0018504, WO01/39739 y US 5.807.587).

- 45 El documento US 2002/0177828 A1 se refiere a métodos y composiciones para materiales que tienen un recubrimiento no lixiviante que tiene proteínas antimicrobianas. El recubrimiento se aplica a sustratos tales como ventajas para heridas de tipo gasa.

- 50 El documento WO 03/006739 A1 que es técnica anterior, en el sentido del Artículo 54(3) de la EPC se refiere, entre otros, a un papel, tisú o producto no tejido o un artículo absorbente tal como un pañal, dispositivo para incontinencia o toallita sanitaria que comprende una fibra celulósica catiónica que contiene entre 1 y 20 grupos catiónicos y entre 0,1 y 20 grupos aldehído por 100 unidades de anhidroglucosa. Se enseña que el uso de dichas fibras catiónicas aumenta la resistencia de productos fabricados a partir de éstas.

- 55 El documento WO 2004/004679 A1 que también es técnica anterior en el sentido del Artículo 54(3) de la EPC se refiere a productos limpiadores de la piel que comprenden un sustrato que porta un compuesto catiónico capaz de unirse a contaminantes situados sobre la piel, teniendo dicho compuesto catiónico una densidad de carga efectiva de aproximadamente 0,1  $\mu\text{eq/g}$  a aproximadamente 8000  $\mu\text{eq/g}$  y una carga positiva que otorga un Índice de Carga Positiva de al menos aproximadamente 52 a dicho producto.

### Resumen de la invención

- 65 Se descubrió que las bacterias, mohos y otros microorganismos pueden controlarse eficazmente inmovilizándolos sobre materiales fibrosos sin matarlos necesariamente. La inmovilización puede realizarse de acuerdo con la invención modificando las fibras con grupos funcionales capaces de interactuar con las paredes celulares

bacterianas. Dichos grupos funcionales incluyen grupos catiónicos y grupos carbonilo, que pueden introducirse en las fibras mediante modificación química directa del material fibroso. El material fibroso es parte de paños de limpieza de acuerdo con la invención. No son necesarios, ni siquiera deseados, aditivos bactericidas.

5 Por consiguiente, la presente invención se refiere a

■ una toallita limpiadora para la limpieza de superficies domésticas e industriales y la eliminación de bacterias de éstas, en la que dicha toallita limpiadora contiene fibras modificadas con funciones capaces de interactuar con biopolímeros de la pared celular microbiana para inmovilizar microorganismos, en la que:

10 las fibras modificadas catiónicamente son fibras de celulosa modificadas catiónicamente que contienen de 2 a 20 grupos catiónicos por 100 unidades de anhidroglucosa, la toallita limpiadora es un producto estratificado, y  
al menos una capa superficial de la toallita limpiadora contiene las fibras modificadas; y

15 ■ el uso de una toallita limpiadora que contiene fibras modificadas con funciones capaces de interactuar con biopolímeros de la pared celular microbiana para inmovilizar microorganismos, en el que las fibras modificadas son fibras de celulosa modificadas catiónicamente que contienen de 2 a 20 grupos catiónicos por 100 unidades de anhidroglucosa,

20 para limpiar superficies seleccionadas entre superficies domésticas e industriales.

### Descripción de la invención

25 La invención se refiere a papeles tisú y otros artículos similares a paños adecuados para limpiar superficies y que contienen o están constituidos por fibra modificada.

Se entiende que los grupos funcionales capaces de interactuar con paredes celulares bacterianas son grupos funcionales capaces de reaccionar con grupos polares en las paredes celulares, especialmente en proteínas de la pared celular. Dichos grupos incluyen grupos carboxilo, grupos amino, grupos hidroxilo y similares, especialmente grupos carboxilo (aniónicos) y grupos fosforilo tales como los presentes en proteínas (por ejemplo residuos de ácido glutámico, ácido aspártico), glucoproteínas y algunos polisacáridos, y grupos amino (guanidino, etc.) tales como los presentes en proteínas (por ejemplo residuos de lisina, arginina). Los grupos carboxilo (aniónico) y fosforilo muestran interacción electrostática con grupos catiónicos presentes en las fibras modificadas, mientras que los grupos amino pueden interactuar, por ejemplo, con grupos aldehído en las fibras modificadas de la invención.

Las fibras que contienen los grupos funcionales capaces de interactuar con paredes celulares bacterianas también pueden indicarse como modificados de forma electrófila, lo que se refiere a modificación química que da como resultado la presencia de grupos funcionales electrófilos. Los grupos electrófilos pueden ser grupos cargados de forma electropositiva, es decir grupos catiónicos, en los que la carga positiva tiene la función electrófila, o pueden ser grupos no cargados que tienen una separación de carga interna en los que el centro cargado positivamente es capaz de reaccionar con funciones ricas en electrones.

Los ejemplos de grupos electropositivos incluyen grupos catiónicos comunes tales como grupos amonio, grupos fosfonio, grupos sulfonio y algunos grupos que contienen metales. Los ejemplos de grupos no cargados con separación de carga interna incluyen grupos carbonilo, tales como aldehídos, cetonas y similares. Por ejemplo, la separación de carga interna en un aldehído puede representarse mediante la forma variante  $R-HC^+-O^-$  de la fórmula neutra convencional  $R-HC=O$ . El átomo de carbono parcialmente cargado es capaz de reaccionar con nucleófilos tales como grupos hidroxilo y grupos amino.

50 Aunque los inventores no desean quedar vinculados a ninguna teoría, una posible explicación de la propiedad de atrapamiento de bacterias de las fibras modificadas es su capacidad de asociación con capas externas de las bacterias que tienen funciones ricas en electrones, tales como grupos carboxilo, grupos amino y similares. Por lo tanto, una característica común de las funciones catiónicas y las funciones electrófilas no cargadas puede ser perfectamente su capacidad para asociarse a grupos carboxilo o similares. A continuación en este documento, los grupos (electrófilos) funcionales de las fibras modificadas de la invención se ilustran adicionalmente como grupos catiónicos y grupos aldehído, pero otros grupos (electrófilos) funcionales capaces de interactuar con biopolímeros de la pared celular pueden usarse de forma similar.

60 Los grupos funcionales pueden ser los mismos en toda la fibra modificada. Además, las mismas fibras pueden contener diferentes grupos funcionales, tales como grupos catiónicos y grupos carbonilo en la misma molécula, pero también pueden ser una fibra que contiene diferentes moléculas, por ejemplo un tipo que contiene grupos catiónicos, otro que contiene grupos carbonilo. Además, la fibra puede estar constituida parcialmente por fibras modificadas que contienen los grupos funcionales capaces de interactuar con funciones de proteínas, y parcialmente por fibra no modificada, o fibra que contiene grupos funcionales que tienen menos o no tienen interacción con funciones de biopolímero de la pared celular, tales como grupos hidroxialquilo o acilo.

La invención se refiere a productos estratificados, en los que al menos una capa superficial contiene fibra modificada. Por lo tanto, la lámina limpiadora puede tener diferentes capas, en las que al menos una capa contiene la fibra modificada, y al menos una capa preferiblemente no contiene la fibra modificada. Si las capas se denominan como E para capa de fibra modificada (de forma electrófila) y N para capa de fibra no modificada, la estructura estratificada puede ser de los tipos E-N, E-N-E, E-N-N, E-EN, N-E-N, E-N-N-N, E-N-N-E y similares, en la que se prefieren aquellas estructuras que tienen una capa de fibra modificada externa (E).

El producto de la invención también puede ser un producto homogéneo que contiene una mezcla de fibras modificadas y fibras no modificadas, siempre que al menos una capa superficial contenga fibras modificadas. Las fibras básicas pueden ser las mismas, por ejemplo celulósicas, o pueden ser diferentes, por ejemplo una fibra sintética no modificada combinada con una fibra celulósica modificada o viceversa. Además, el producto puede estar estratificado, en el que una o más capas pueden estar constituidas por una mezcla de fibras modificadas y no modificadas, como se ha descrito anteriormente, siempre que al menos una capa superficial contenga fibras modificadas.

El producto de la invención también puede ser un producto de láminas múltiples, es decir una estructura estratificada constituida por distintas láminas superpuestas, conteniendo cada lámina una o más capas. En dichos productos de láminas múltiples, una lámina superior puede estar constituida totalmente por fibra modificada de forma electrófila, o puede contener solamente una capa superficial modificada de forma electrófila, junto con una o más capas no modificadas. Además, ambas láminas externas pueden tener una capa superior con fibra modificada de forma electrófila, y una o más capas internas sin fibra modificada de forma electrófila. Dichos productos de láminas múltiples pueden producirse mediante medios convencionales, por ejemplo usando una caja de entrada múltiple como se describe, por ejemplo, en el documento US 5.538.595. Los productos pueden ser de un tipo tisú o un no tejido.

La fibra modificada es una fibra celulósica. La fibra celulósica puede obtenerse directamente a partir de pasta de madera, o puede haberse pretratado para mejorar su capacidad de absorción o su procesabilidad, por ejemplo en el caso de Lyocell o fibras viscosas.

Cuando la fibra contiene grupos catiónicos, la fibra o el portador fibroso, por ejemplo papel tisú y similares, está cargado positivamente mediante derivatización catiónica. La derivatización catiónica puede realizarse mediante alquilación con amino o azida, u oxidación para introducir funciones aldehído, seguida por la reacción con aminas u otros reactivos que contienen nitrógeno. La derivatización catiónica se realiza en una medida que permite el suficiente acoplamiento de cargas opuestas, dependiendo del uso particular del producto de acoplamiento. En general, un grado de ionización de 0,1 - 50 cargas iónicas por 100 unidades de monómero del portador, preferiblemente de 0,5 a 20, de la forma más preferible de 1 a 10 cargas por 100 unidades.

Por lo tanto, la fibra catiónica que se usará de acuerdo con la invención es un material celulósico que contiene entre 2 y 20 grupos catiónicos, en particular entre 3 y 10 grupos catiónicos por 100 unidades de anhidroglucosa (AGO). Los grupos catiónicos pueden ser cualesquiera grupos cargados, en los que la carga puede ser independiente de ácido, tal como en grupos amonio trisustituido, fosfonio trisustituido y sulfonio disustituido, en los que los sustituyentes pueden ser alquilo, alquenilo, arilo y sus análogos sustituidos tales como hidroxialquilo, amonioalquilo, alquilarilo, arilalquilo y sus análogos cíclicos tales como N-piridilio. En su lugar, la carga puede ser dependiente de ácido tal como en grupos amino, y amino mono- y disustituidos. Una carga dependiente de ácido significa que la carga siempre está presente, también en condiciones no ácidas (pH elevado), que requieren que el átomo que porta la carga (habitualmente nitrógeno, azufre o fósforo) no porte directamente átomos de hidrógeno. Una carga dependiente de ácido solamente está presente en condiciones suficientemente ácidas, es decir habitualmente cuando el átomo que porta la carga se une directamente a uno o más átomos de hidrógeno. Se prefieren grupos catiónicos independientes de ácido. Los ejemplos de grupos cargados independientes de ácido incluyen trimetilamonio, trietilamonio, *N,N*-dimetilhidroxiethylamonio, *N,N*-dimetilbencilamonio, 1-metil-1-piperidinio, 1-piridinio, tributilfosfonio, trifenilfosfonio, dimetilsulfonio y similares. Los ejemplos de grupos cargados dependientes de ácido incluyen amino, etilamino, dimetilamino, pirrolidino, morfolino y similares. El grupo cargado preferido es trimetilamonio (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>.

La fibra celulósica catiónica puede prepararse introduciendo en primer lugar grupos aldehído. En primer lugar, un método conveniente de introducción de grupos aldehído consiste en la oxidación de grupos de dihidroxietileno -CHOH-CHOH-, es decir las posiciones 2,3 de la AGU celulósica, usando peryodato (MIO<sub>4</sub> o M<sub>5</sub>IO<sub>6</sub>, en el que M es, por ejemplo, hidrógeno o un metal alcalino o metal alcalinotérreo o una combinación de los mismos) o agentes oxidantes similares, dando como resultado dos grupos aldehído. Otro método útil implica la oxidación de grupos hidroxietilo -CH<sub>2</sub>OH, es decir la posición 6 de la AGU, usando óxidos nítricos, en particular oxidación ("TEMPO") mediada por nitroxilo usando hipoclorito, peróxido de hidrógeno, perácidos tales como ácido peroxosulfúrico, u oxígeno como reoxidantes, usando opcionalmente compuestos metálicos, complejos metálicos o enzimas de oxidación-reducción como co-catalizadores. Estas oxidaciones se han descrito en los documentos US 3.364.200, NL 9301172, WO 00/50462, WO 00/50463, WO 01/34657 y WO 01/00681, por ejemplo. Los aldehídos también pueden introducirse mediante una combinación de métodos de oxidación, por ejemplo oxidación mediada por TEMPO seguida por oxidación con peryodato, dando como resultado aldehídos en las posiciones 2, 3 y 6 de la AGU (véase

el documento WO 01/34656).

La introducción de grupos carbonilo (aldehídos y/o cetonas) en fibras tanto celulósicas como no celulósicas puede realizarse mediante oxidación de grupos insaturados, tales como grupos aromáticos, por ejemplo grupos fenileno en poliósteres y poliamidas. La oxidación adecuada que conduce a funciones carbonilo puede realizarse con ozono.

La fibra funcionalizada con aldehído puede hacerse reaccionar convenientemente con un agente que tiene, tanto un grupo amino no sustituido (-NH<sub>2</sub>) para acoplamiento con la función aldehído, como un grupo catiónico, tal como un grupo trialquilamonio, o un grupo potencialmente catiónico tal como un grupo amino, preferiblemente un grupo amino terciario (por ejemplo N<sup>3</sup>,N<sup>3</sup>-dimetil-1,3-propanodiamina). El grupo amino puede estar presente en una posición (alquilo) alifática, por ejemplo como -CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> que, después de la condensación con la función aldehído (O=CH-), da como resultado una imina (-CH<sub>2</sub>N=CH-), que a continuación se estabiliza preferiblemente mediante reducción a una amina (-CH<sub>2</sub>NH-CH<sub>2</sub>-), por ejemplo mediante reducción con borohidruro, reducción con ditionita, o hidrogenación catalizada por metales. Preferiblemente, sin embargo, el grupo amino de partida se estabiliza, por ejemplo, como una hidrazina (-NH-NH<sub>2</sub>), una carboxamida (-CO-NH<sub>2</sub>), una sulfonamida (-SO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>) o similares, especialmente una hidrazida (-CO-NH-NH<sub>2</sub>) o sulfhidrazida (-SO<sub>2</sub>-NH-NH<sub>2</sub>), dando como resultado, después de la reacción con el aldehído, acoplamiento estable, por ejemplo como una hidrazona (-CO-NH-N=CH-). Son reactivos muy adecuados reactivos T de Girard, hidrazida trimetilamonioacética ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CONHNH<sub>2</sub>; clorhidrato de hidrazida de betaina) y P, hidrazina piridinacética. La reacción de los reactivos de Girard con carbohidratos se conoce *per se*, del documento US 4.001.032.

La reacción con el reactivo de amina estabilizado, tal como reactivo de Girard, puede realizarse mediante tratamiento con el 1-30% en peso de reactivo con respecto al peso seco de la fibra a una suspensión (al 0,5-5% en peso, especialmente al 1-2% en peso) de la fibra funcionalizada con aldehído en agua. El pH está habitualmente entre 2 y 7, en particular entre 4 y 5, el tiempo de reacción es, típicamente, de 2 minutos a dos horas y la temperatura está entre 20 y 100°C, especialmente entre 36 y 90°C. Las fibras se lavan a continuación con agua para retirar el exceso de reactivo.

Como alternativa, las fibras catiónicas pueden obtenerse cationizando directamente las fibras. Por lo tanto, las fibras pueden cationizarse mediante reacción con un agente cationizante, tal como 2-cloroetiltrimetilamonio, 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamonio, o cloruro de glicidiltrimetilamonio u otros reactivos de epóxido que tienen funciones catiónicas. Otras alternativas incluyen la unión de polímeros catiónicos, tales como polietileniminas y poliaminaminas, a las fibras, usando opcionalmente un reticulador o un material aglutinante, o el injerto de monómeros catiónicos, tales como cloruro de dialildimetilamonio (DADMAC), sobre fibras de celulosa.

Los grupos aldehído intermedios pueden introducirse mediante métodos conocidos en la técnica como se ha descrito anteriormente. En el caso de fibras celulósicas, las funciones aldehído pueden introducirse, por lo tanto, mediante oxidación. Un ejemplo conocido adecuado de oxidación de material celulósico es oxidación con peryodato (oxidación 2-3) como se ha descrito anteriormente, que da como resultado un grado de oxidación a elección, por ejemplo entre el 0,1 y el 30%, en el que un grado de oxidación del 1% significa que 1 de cada 100 unidades de monosacárido se ha oxidado a un dialdehído, es decir que contiene 2 grupos aldehído por 100 unidades. Preferiblemente, la fibra contiene 0,5 - 50 grupos aldehído (o cetona) por 100 unidades, de la forma más preferible 1-20. Otro método preferido de introducción de grupos aldehído es oxidación en la posición 6 usando por ejemplo TEMPO como se ha descrito anteriormente. Además, pueden introducirse grupos carbonilo mediante tratamiento con ozono de fibras de celulosa. Este método de oxidación es inespecífico y también da origen a degradación de la celulosa. Los derivados de celulosa que contienen grupos insaturados pueden convertirse en derivados que contienen aldehído mediante tratamiento con ozono de una manera más controlada, los ejemplos de dicho sustrato insaturado incluyen el producto de adición de alil glicidil éter a celulosa como se describe en el documento WO 01/87986 y el producto de esterificación de ácidos carboxílicos insaturados con celulosa como se describe en el documento WO 97/36037. También pueden introducirse grupos carbonilo mediante tratamiento corona de fibras tal como se ha descrito en el documento EP-A 1158087, o mediante tratamiento con plasma tal como se ha descrito en el documento WO 00/36216.

Otro método adecuado de producción de fibras modificadas con aldehído como precursor consiste en el acoplamiento de la fibra con un compuesto que contiene aldehído, por ejemplo un polímero u oligómero que contiene aldehído como puede usarse como agente de resistencia en húmedo. Los ejemplos de este último incluyen almidón dialdehído (DAS), almidón dialdehído cationizado, y polímeros de amida glioxalada tales como poli(acrilamida glioxalada) (G-PAM). Estos compuestos tienen preferiblemente un contenido de aldehído relativamente alto, por ejemplo entre 5 y 100, especialmente entre 20 y 80 grupos (di)aldehído por unidad recurrente. Estos agentes pueden incorporarse a la fibra en proporciones relativas entre, por ejemplo, el 0,5 y el 50% en peso de la fibra, preferiblemente entre el 2 y el 20% en peso.

Las fibras modificadas de acuerdo con la invención incluyen fibras que contienen dos o más tipos diferentes de funciones capaces de interactuar con proteínas de la pared celular. Por ejemplo, fibras celulósicas que contienen tanto grupos aldehído como grupos catiónicos también son adecuadas en los productos de la invención. Por ejemplo una fibra polimérica puede contener 1-20 grupos aldehído y 1-20 grupos catiónicos por 100 unidades de monómero.

Estas funciones mixtas son accesibles, por ejemplo, mediante introducción de grupos aldehído de una manera descrita anteriormente, seguida solamente por reacción adicional parcial de los grupos aldehído a grupos catiónicos.

5 Las fibras preparadas de este modo pueden usarse para preparar papel tisú o no tejidos. Un papel tisú se define como un papel absorbente suave que tiene un gramaje por debajo de  $65 \text{ g/m}^2$  y típicamente entre 10 y  $50 \text{ g/m}^2$ . Su densidad está, típicamente, por debajo de  $0,60 \text{ g/cm}^3$ , preferiblemente por debajo de  $0,30 \text{ g/cm}^3$  y más preferiblemente entre 0,08 y  $0,20 \text{ g/cm}^3$ . Las bandas de papel tisú húmedas se secan habitualmente contra uno o más rodillos calentados. Un método, que se usa habitualmente para papel tisú es el llamado secado Yankee, secado mediante aire (TAD) o secado por impulsos como se describe en el documento WO 99/34055. El papel tisú puede estar crepado o no crepado. El crepado puede tener lugar en estado húmedo o seco. Éste puede acortarse de antemano adicionalmente mediante cualesquiera otros métodos, tales como el llamado de transferencia rápida entre filamentos.

15 Aparte de las fibras funcionalizadas catiónicas de acuerdo con la invención, el papel tisú puede comprender fibras de pasta, de pasta química, pasta mecánica, pasta termo-mecánica, pasta químio-mecánica y/o pasta químio-termo-mecánica (CTMP). Las fibras también pueden ser fibras recicladas. El papel tisú también puede contener otros tipos de fibras que mejoran, por ejemplo, la resistencia, la absorción o la suavidad del papel. Dichas fibras pueden estar hechas de celulosa regenerada o material sintético tal como poliolefina, poliésteres, poliamidas, etc.

20 El papel tisú usado en la toallita limpiadora de la invención comprende más de una capa. Esto se consigue en una caja de entrada de múltiples capas, formando una nueva capa sobre una capa ya formada o depositando conjuntamente, una sobre otra, capas ya formadas, o depositando fibras secas sobre una fibra formada en húmedo como se describe en el documento EP-A 0 332 618. Estas capas no pueden, o solamente pueden, separarse unas de otras con dificultad considerable y están unidas principalmente mediante puentes de hidrógeno. Las diferentes capas pueden ser idénticas o pueden tener diferentes propiedades respecto a, por ejemplo, composición de fibra y composición química. Al menos una capa superficial comprende fibras modificadas catiónicamente de acuerdo con la invención.

30 El papel tisú que procede de la máquina de tisú como una lámina de papel de hoja única puede convertirse en el producto de papel tisú final de muchas maneras, por ejemplo gofrado, laminado a un producto de hojas múltiples, enrollado o plegado. Un producto de tisú de hojas múltiples laminadas comprende al menos dos hojas de tisú, que se unen a menudo mediante un adhesivo o mecánicamente. Una o más hojas pueden comprender fibras modificadas catiónicamente de acuerdo con la invención. En el caso de un papel tisú o no tejido, las capas externas comprenden fibras modificadas de acuerdo con la invención. El adhesivo puede aplicarse por todo el papel o solamente en regiones, por ejemplo puntos o líneas, o solamente a lo largo de los bordes del producto. Los métodos mecánicos son principalmente gofrado por toda el área de las hojas o solamente a lo largo de los bordes, llamado gofrado del borde. En el producto final, las hojas son en su mayoría fácilmente detectables y a menudo pueden separarse unas de otras como hojas únicas.

40 Con algo más de detalle, una banda de dos capas, con dos hojas puede estar constituida por dos hojas en relación yuxtapuesta, teniendo cada hoja una capa interna y una capa externa. Las capas externas pueden contener fibras de fabricación de papel cortas; mientras que las capas internas pueden contener fibras de fabricación de papel largas. En otra realización, se forman productos de papel tisú colocando tres bandas de papel tisú de capa única en relación yuxtapuesta. En este ejemplo, cada hoja es una lámina de papel tisú de capa única hecha de fibras de madera blanda o madera dura. Las hojas externas preferiblemente comprenden las fibras de madera dura cortas y la hoja interna preferiblemente comprende fibras de madera blanda largas. Las tres hojas se combinan de tal manera que las fibras de madera dura cortas están orientadas hacia fuera. En una variación de esta realización, cada una de dos hojas externas puede estar compuesta por dos capas superpuestas. En otra realización, los productos de papel tisú se forman combinando tres capas de bandas de tejido en una única hoja. En este ejemplo, un producto de papel tisú de hoja única comprende una lámina de tisú de tres capas hecha de fibras de madera blanda y/o madera dura. Las capas externas preferiblemente comprenden las fibras de madera dura cortas y la capa interna preferiblemente comprende fibras de madera blanda largas. Las tres capas están formadas de una manera tal que las fibras de madera dura cortas están orientadas hacia fuera.

55 La expresión no tejido se aplica a una amplia gama de productos que, en términos de sus propiedades, están ubicados entre los grupos de papel y cartón por un lado, y textiles por otro. Respecto a no tejido, se usa un gran número de procesos de producción extremadamente variados, tales como técnicas por chorro de aire, por vía húmeda, hidroentrelazado "*spunlaced*", extrusión en una banda "*spunbound*", proceso *meltblown*, etc. Los no tejidos representan telas porosas flexibles que no se producen mediante los métodos clásicos de tejido o tricotado, sino mediante entrelazado y/o mediante unión cohesiva y/o adhesiva de fibras textiles sintéticas típicas que, por ejemplo, pueden estar presentes en forma de fibras continuas o fibras prefabricadas con una longitud continua, como fibras sintéticas producidas *in situ* o en forma de fibras discontinuas. Como alternativa, pueden estar hechas de fibras naturales o de mezclas de fibras sintéticas y fibras naturales.

65 Es posible añadir agentes antimicrobianos a las fibras modificadas de acuerdo con la invención, pero el uso de dichos agentes adicionales no es absolutamente necesario y, en algunos casos, puede ser incluso perjudicial.

La toallita limpiadora de la invención puede usarse para limpiar o tratar superficies que se sospecha que portan microorganismos, tales como mesas de cocina, mobiliario de baño y otras superficies domésticas e industriales. El tratamiento de limpieza puede comprender limpieza simple, o puede implicar tratamientos adicionales, tales como humedecer, usar desinfectantes, agentes de limpieza o similares.

**Ejemplo 1: Preparación y caracterización de fibras de Lyocell catiónicas mediante tratamiento con cloruro de glicidiltrimetilamonio**

**10 Preparación de la muestra**

*Muestra A:* Fibras de Lyocell, fabricadas por Lenzing con una longitud de 38 mm y una unidad de peso/longitud de la fibra de 1,3 dtex, se cardaron. Las fibras se modificaron a continuación de la siguiente manera: 10 g de fibras se mezclaron con una solución de 6,7 g de NaOH en 28,5 ml de H<sub>2</sub>O en un baño con hielo durante 30 minutos. Seguidamente, se añadieron 46,74 g de cloruro de glicidiltrimetilamonio (GTAC; Sigma Aldrich, Suecia) con 20 ml de H<sub>2</sub>O a la suspensión de fibras, que a continuación se calentó a 80-85°C usando un baño de agua. Después de 30 minutos, las fibras se lavaron con NaCl al 4% mediante decantación repetida. Cuando el líquido de lavado mostraba un pH neutro, las fibras se añadieron a 2,5 l de una solución de HCl al 4% y se mantuvieron durante una noche en este medio. A continuación, las fibras se lavaron con una solución de NaCl al 2% y las fibras se lavaron hasta que se alcanzó un pH neutro.

*Muestras B-E:* Las fibras de Lyocell se trataron como en la Muestra A excepto que se usaron las siguientes cantidades de GTAC.

	<i>absoluto</i>	<i>con respecto a la muestra A</i>
<i>Muestra B:</i>	23,37 g	0,50
<i>Muestra C:</i>	16,36 g	0,35
<i>Muestra D:</i>	9,35 g	0,20
<i>Muestra E:</i>	4,67 g	0,10

25

**Caracterización de la carga de fibras catiónicas**

Para la determinación de la carga de la fibra, se usó valoración polielectrolítica. Se añadieron 0,5 g de fibras a 100 ml de una solución de poliácridato. En estos ensayos se usó poliácridato sólido con un peso molar de 8000 g/mol (Sigma Aldrich, Suecia). La concentración de las soluciones poliméricas era de 50 mg/l a 375 mg/l y se prepararon varias mezclas de fibra / polímero para cada determinación de la carga.

El pH se ajustó a 8,5 para cada muestra. A continuación las muestras se mezclaron exhaustivamente agitando durante 10 minutos seguidos por la separación de fibras y líquido conseguida mediante filtración en un embudo Büchner equipado con un papel de filtro Munktell (pesado previamente) del grado Munktell no 3. Las fibras se secaron en un horno a una temperatura de 105°C y se pesaron para determinar la cantidad de fibra analizada. El líquido se valoró con 0,1 g/l de solución de Polybrene® y el punto de equivalencia se determinó con ayuda de un aparato Mütéc LPCD (detector de carga de partículas) (1), que mide el potencial zeta. El punto de equivalencia se indica mediante un potencial zeta de cero. Mediante este procedimiento, la cantidad de poliácridato adsorbido / g de fibra puede determinarse en función de la concentración de poliácridato en la solución y, mediante este tratamiento, podía conseguirse una isoterma de adsorción. La carga de la fibra puede determinarse fácilmente a continuación mediante extrapolación del nivel estable a concentración cero. Este valor se multiplica a continuación por la carga/unidad de peso de poliácridato al pH presente.

45 Se consiguieron los siguientes resultados:

<i>Muestra</i>	<i>Carga de la fibra (<math>\mu</math> de equivalente/g)</i>
A	770
B	642
C	556
D	257
E	60

**Determinación de la capacidad de eliminación de bacterias**

50 La capacidad de las fibras para absorber *Lactobacillus plantarum* se ensayó añadiendo las fibras secas a una solución de bacterias y dejando que las fibras absorbieran las bacterias durante 10 minutos. Las fibras se retiraron a continuación de la solución de bacterias y se midió la reducción de la concentración de la solución de bacterias. Se usaron fibras de Lyocell cardadas no modificadas como referencia.

55 Además de *Lactobacillus*, que son bacterias no patógenas, también se ensayaron *Staphylococcus aureus* y

- Escherichia coli*. *S. aureus* se seleccionó como representante de las bacterias gram positivas, dado que puede causar problemas tanto en la asistencia sanitaria como en la preparación de alimentos. Además, ésta es una de las bacterias patrón usadas en el ensayo de desinfectantes y otros limpiadores. La bacteria *E. coli* se seleccionó como representante de las bacterias gram negativas por razones similares. La variación de un día para otro de la cantidad adsorbida por las fibras de referencia se debe a la variación natural en las bacterias. Para comparar los resultados, una reducción normalizada se definió como "reducción de las bacterias obtenida mediante una fibra modificada/reducción obtenida mediante la fibra de referencia medida el mismo día". Los resultados fueron los siguientes:

MUESTRA	Reducción de bacterias ( <i>Lactobacillus plantarum</i> )	
	Concentración (unidades abs.)	Normalizada
Referencia (día 1)	0,110 ± 0,040	1
B	0,513 ± 0,029	4,7
E	0,097 ± 0,036	0,9
Referencia (día 2)	0,052 ± 0,011	1
C	0,220 ± 0,067	4,2
D	0,196 ± 0,064	3,8
MUESTRA	Reducción de bacterias ( <i>Staphylococcus aureus</i> )	
	Concentración (unidades abs.)	Normalizada
Referencia (día 3)	0,024 ± 0,013	1
B	0,196 ± 0,019	12,0
MUESTRA	Reducción de bacterias ( <i>Escherichia coli</i> )	
	Concentración (unidades abs.)	Normalizada
Referencia (día 4)	0,133 ± 0,068	1
B	0,165 ± 0,072	1,2

- 10 **Ejemplo 2: Preparación y caracterización de fibras de Lyocell catiónicas mediante oxidación con peryodato, seguida por reacción con reactivo T de Girard**

#### **Preparación de la muestra**

- 15 Fibras de Lyocell (40 g), cardadas como se ha descrito en el ejemplo 1, se suspendieron en 4 litros de una solución de peryodato sódico (5,3 g, 25 mmoles) con el pH ajustado a 5. La suspensión se dejó en la oscuridad a temperatura ambiente durante 6 días. A continuación, el yodato sódico formado durante la reacción se retiró lavando las fibras con agua. Posteriormente, las fibras se resuspendieron en 2 litros de agua, se añadió reactivo T de Girard (hidrazida trimetilamonioacética) (8 g, 50 mmoles) y la mezcla se agitó durante 2 horas a 40°C. A continuación, las fibras se lavaron exhaustivamente con agua, se deshidrataron en la medida de lo posible y se secó en un secador en lecho fluidizado a 40°C.

#### **Determinación de la carga**

- 25 La carga de las fibras se determinó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1. La carga de las fibras modificadas era de 320 µeq/g.

#### **Determinación de la capacidad de eliminación de bacterias**

- 30 La capacidad de las fibras para adsorber bacterias se midió usando el método descrito en el Ejemplo 1 con los siguientes resultados.

Muestra	Reducción de la concentración de bacterias	
	(unidades abs.)	(normalizada)
Referencia (día 5)	0,070 ± 0,018	1
Fibra catiónica	0,218 ± 0,017	3,1

- 35 Los ejemplos 1 y 2 ilustran claramente que todas las fibras con carga mayor de 60 µeq/g (muestras B, D, E y Lyocell preparada con reactivo de Girard) adsorbían significativamente más bacterias que la de referencia (Lyocell no tratada). Las fibras tratadas se prepararon usando dos rutas químicas diferentes que demuestran que el efecto no es específico para un tipo particular de modificación catiónica.

- 40 **Ejemplo 3 (Ejemplo de referencia): Preparación y caracterización de fibras de Lyocell con aldehído mediante oxidación con peryodato**

- 45 Fibras de Lyocell, fabricadas por Lenzing con la longitud de 38 mm y la unidad de peso/longitud de la fibra de 1,3 dtex, se cardaron. Estas fibras se oxidaron a un grado del 10% de la siguiente manera: fibras (40 g; 247 mmoles) se suspendieron en 4 litros de una solución de peryodato sódico (5,3 g, 25 mmoles) con el pH ajustado a 5. La suspensión se dejó en la oscuridad a temperatura ambiente durante 6 días. A continuación, el yodato sódico formado durante la reacción se retiró lavando las fibras 3 veces con exceso de agua.



Se prepararon fibras Lyocell con mayores grados de oxidación (30%, 50%) de manera similar, excepto que se usó más peryodato sódico (15,9 g para el 30% y 26,5 g para el 50%).

- 5 El contenido de aldehído se determinó mediante valoración con hidroxilamina. Clorhidrato de hidroxilamina (Sigma) (1 g) se disolvió en 40 ml de agua y se calentó a 50°C. El pH se ajustó a 3,2. La Lyocell oxidada (500 mg) se añadió. Debido a la reacción de los aldehídos con hidroxilamina, se observó una caída del pH. A partir de la cantidad de solución de hidróxido sódico (0,5 M) necesaria para mantener el pH a 3,2, el contenido de aldehído podía calcularse. Los contenidos de aldehído resultantes eran los siguientes:

10

Lyocell con Aldehído al 10%: 750  $\mu$ moles/g de aldehído (= 6%)  
 Lyocell con Aldehído al 30%: 3500  $\mu$ moles/g de aldehído (= 28,5%)  
 Lyocell con Aldehído al 50%: 5110  $\mu$ moles/g de aldehído (= 41,5%)

15 **Determinación de la capacidad de eliminación de bacterias:**

La capacidad de las fibras para absorber *Lactobacillus plantarum* se ensayó añadiendo las fibras secas a una solución de bacterias y dejando que las fibras absorbieran bacterias durante un periodo de 10 minutos. Las fibras se retiraron a continuación de la solución de bacterias y se midió la reducción de la concentración de la solución de bacterias. Además de *Lactobacillus*, que es una bacteria no patógena, también se ensayaron *Staphylococcus aureus* y *Escherichia coli*. *Staphylococcus aureus* se seleccionó como representante de las bacterias gram positivas, dado que es una bacteria que puede causar problemas tanto en la asistencia sanitaria como en entornos de preparación de alimentos. Además, esta bacteria es una de las bacterias patrón usadas en ensayos de desinfectantes y otros limpiadores. La bacteria *Escherichia coli* se seleccionó como representante de las bacterias gram negativas por razones similares. Los resultados eran los siguientes:

25

MUESTRA	Reducción de bacterias ( <i>Lactobacillus plantarum</i> )	
	Concentración (unidades abs.)	Normalizada
Fibra Lyocell (Día 1)	0,070 $\pm$ 0,018	1
Lyocell con aldehído (10%)	0,255 $\pm$ 0,035	3,6
Fibra Lyocell (Día 2)	0,067 $\pm$ 0,012	1
Lyocell con aldehído (10%)	0,157 $\pm$ 0,016	2,3
Lyocell con aldehído (30%)	0,165 $\pm$ 0,009	2,5
Lyocell con aldehído (50%)	0,105 $\pm$ 0,030	1,6
MUESTRA	Reducción de bacterias ( <i>Staphylococcus aureus</i> )	
	Concentración (unidades abs.)	Normalizada
Fibra Lyocell (Día 3)	0,022 $\pm$ 0,018	1
Lyocell con aldehído (10%)	0,196 $\pm$ 0,019	8,9
Lyocell con aldehído (30%)	0,164 $\pm$ 0,048	7,5
MUESTRA	Reducción de bacterias ( <i>Escherichia coli</i> )	
	Concentración (unidades abs.)	Normalizada
Fibra Lyocell (Día 4)	0,241 $\pm$ 0,047	1
Lyocell con aldehído (10%)	0,355 $\pm$ 0,047	1,47
Lyocell con aldehído (30%)	0,371 $\pm$ 0,056	1,54

Las muestras modificadas eliminaban todas significativamente más (de 1,5 hasta 8,9 veces más) bacterias que las de referencia.

30

**Ejemplo 4 (Ejemplo de referencia): Caracterización de láminas de Tork 606 modificadas con aldehído mediante oxidación con peryodato**

35 Tork 606 es un material no tejido que se produce a partir del 35% de poliéster (PET, 15 mm, 0,6 dtex), el 15% de Lyocell (12 mm, 1,4 dtex) y el 50% de pasta de celulosa Vigor. Este material se modificó con aldehídos mediante oxidación con peryodato (grado de oxidación al 2% y al 10%, contenido de aldehído 240  $\mu$ eq/g y 540  $\mu$ eq/g, respectivamente). Los aldehídos se introducen en la fracción de celulosa de las láminas. Tanto la oxidación como la valoración de aldehído se realizaron como se ha descrito en el Ejemplo 3 para las fibras Lyocell.

40 En el ensayo de limpieza, una placa de acero se cubre con una mezcla de 1 yema de huevo y 1 dl de leche al 3% y una solución de bacterias (*Staphylococcus aureus*). Las placas se secan y a continuación se coloca 1 ml de agua en el borde superior de la placa. El papel de ensayo se enrolla alrededor de un portarrollos con un peso específico y se coloca sobre la línea de agua y se arrastra una vez verticalmente y una vez horizontalmente por el área ensuciada sin presionar sobre el portarrollo. La placa se cubre a continuación con agar y se incuba durante 2 días. Las colonias de bacterias se cuentan a continuación. El número de colonias restantes de la limpieza con un papel de ensayo se comparó con el número restante después de la limpieza con Tork 606 no modificado. En el caso de oxidación con peryodato, la referencia usada era Tork 606 no modificado lavado con agua, dado que la oxidación con peryodato se realiza en medio acuoso.

45

5 Como puede verse en la tabla a continuación, el Tork 606 oxidado al 2% eliminaba más bacterias que la referencia. Las muestras de Tork 606 oxidadas con peryodato se volvieron más rígidas y menos absorbentes, especialmente a grados de oxidación más elevados (10%), lo que puede explicar el menor rendimiento a un grado de oxidación más elevado (10%).

<i>MUESTRA:</i>	<i>Resultado de la limpieza (número de bacterias restantes después de la limpieza) (mediana de 5 muestras de ensayo / mediana de 5 referencias)</i>
Tork 606	1
Ref: Tork 606 lavado (Día de ensayo 1)	1,5
Tork 606 oxidado con peryodato, al 2% (Día de ensayo 1)	0,8
10% (Día de ensayo 1)	3,5
Ref: Tork 606 lavado (Día de ensayo 2)	16,8
Tork 606 oxidado con peryodato, al 2% (Día de ensayo 2)	14,4
10% (Día de ensayo 2)	54,5

**Ejemplo 5 (Ejemplo de referencia): Preparación y caracterización de láminas de Tork 606 modificadas con aldehído mediante ozonización**

10 Una lámina de Tork 606 se colocó en un matraz de fondo redondo en un equipo evaporador por rotación. El gas de ozono generado con un generador de ozono a partir de oxígeno se hizo pasar a través de una solución de ácido acético al 10% y se hizo pasar al matraz con la lámina de Tork 606. La dosis fue de 6,4 g/hora. Después de la  
 15 Mediante la ozonización, aldehídos (y cetonas) se introducen en la fracción de celulosa de las láminas así como en la fibra sintética (PET). El contenido de aldehído se determinó mediante valoración con hidroxilamina como se ha descrito en el ejemplo 3 y estaba entre 100 y 150 µeq/g.

20 Las propiedades de eliminación de bacterias se determinaron usando el método de limpieza como se ha descrito en el Ejemplo 4.

Como puede verse en la tabla de resultados a continuación, 3 de 5 Tork 606 ozonizado eliminaban significativamente más bacterias que el Tork 606 de referencia. Una eliminaba una cantidad igual de bacterias y otra eliminaba menos bacterias.

<i>MUESTRA</i>	<i>Resultado de la limpieza (mediana de 5 muestras de ensayo / mediana de 5 referencias)</i>	
Tork 606		1
Tork 606 ozonizado	(Día de ensayo 1)	0,1
	(Día de ensayo 2)	8,5
	(Día de ensayo 3)	0,2
	(Día de ensayo 4)	0,5
	(Día de ensayo 5)	1,1

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Toallita limpiadora para la limpieza de superficies domésticas e industriales y la eliminación de bacterias de éstas, en la que la toallita limpiadora contiene fibras modificadas con funciones capaces de interactuar con biopolímeros de la pared celular microbiana para inmovilizar microorganismos, en la que las fibras modificadas catiónicamente son fibras de celulosa modificadas catiónicamente que contienen de 2 a 20 grupos catiónicos por 100 unidades de anhidroglucosa, la toallita limpiadora es un producto estratificado, y al menos una capa superficial de la toallita limpiadora contiene las fibras modificadas.
- 10 2. Toallita limpiadora de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las fibras de celulosa modificadas catiónicamente contienen de 3 a 10 cargas catiónicas por 100 unidades de anhidroglucosa.
- 15 3. Toallita limpiadora de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que dicha fibra modificada catiónicamente comprende celulosa catiónica que puede obtenerse mediante oxidación de la celulosa para introducir grupos aldehído, seguida por reacción de grupos aldehído con un reactivo que contiene nitrógeno que porta un grupo catiónico.
- 20 4. Toallita limpiadora de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que las fibras modificadas catiónicamente comprenden celulosa catiónica que puede obtenerse haciendo reaccionar a las fibras con un reactivo que contiene nitrógeno que porta un grupo catiónico.
5. Toallita limpiadora de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene al menos tres capas.
- 25 6. Uso de una toallita limpiadora que contiene fibras que están químicamente modificadas con funciones capaces de interactuar con biopolímeros de la pared celular microbiana para inmovilizar microorganismos, en la que las fibras modificadas son fibras de celulosa modificadas catiónicamente que contienen de 2 a 20 grupos catiónicos por 100 unidades de anhidroglucosa para limpiar superficies seleccionadas entre superficies domésticas e industriales.