

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 481**

51 Int. Cl.:

**D06M 15/03** (2006.01)

**D06M 16/00** (2006.01)

**D06M 23/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09704213 .9**

96 Fecha de presentación: **19.01.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2235253**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.10.2010**

54

Título: **Método para el tratamiento de cuerpos moldeados de celulosa**

30

Prioridad:  
**22.01.2008 AT 822008**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**11.12.2012**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**11.12.2012**

73

Titular/es:  
**LENZING AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)  
WERKSTRASSE 2  
4860 LENZING, AT**

72

Inventor/es:  
**REDLINGER, SIGRID y  
RICHARDT, WERNER**

74

Agente/Representante:  
**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 392 481 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

Método para el tratamiento de cuerpos moldeados de celulosa

5 La invención se refiere a un método para el tratamiento de un cuerpo moldeado de celulosa.

En particular, la invención se refiere a un método para modificar las propiedades de cuerpos moldeados de celulosa por medio de quitosano.

10 La quitina y el quitosano son polímeros naturales, biodegradables, no tóxicos, no alergénicos, bioactivos y biocompatibles y de estructura similar a la celulosa. La quitina se obtiene de los caparazones de crustáceos, un producto de desecho de la industria de cangrejos y gambas. El interés mundial relativo a las posibilidades de uso de quitina ha aumentado mucho en los últimos años, ya que se ve como la segunda mayor fuente de recursos para polisacáridos naturales junto a la celulosa.

15 El quitosano está compuesto de poli-(1,4)-2-amino-2-desoxi-beta-D-glucosa y se produce mediante la desacetilación de quitina (poli-(1,4)-2-acetamida-2-desoxi-beta-D-glucosa). Por motivos de solubilidad –la quitina es insoluble en agua, disolventes orgánicos, ácidos y bases diluidos- el quitosano, que es soluble en ácidos diluidos, metanol acuoso y glicerol, tiene un significado mucho mayor.

20 Las áreas de uso para la quitina y el quitosano son en biotecnología para la inmovilización de células y enzimas, en medicina para el tratamiento de heridas, en el campo de los alimentos como aditivo de productos alimenticios y conservante, en la agricultura para la conservación de semillas, en sistemas de alcantarillado como floculantes y agentes quelantes con metales pesados.

25 No obstante, para la mayoría de las áreas de uso se debe llevar a cabo una modificación de la quitina/quitosano, para mejorar la solubilidad en sistemas acuosos.

El uso de quitosano en la industria textil se divide en tres en áreas de uso:

30

- la producción de fibras de quitosano al 100% y producción de “fibras artificiales” con incorporación de quitosano, respectivamente
- el terminado y recubrimiento de fibras textiles,
- materiales auxiliares de proceso para la industria textil.

35 Las fibras de quitosano encuentran su uso en el campo médico, por ejemplo como revestimiento de heridas e hilo de suturas quirúrgicas debido a las propiedades antibacterianas y la inhibición del crecimiento de gérmenes patógenos. La quitina y el quitosano, respectivamente, se pueden degradar mediante fermentos endógenos de forma enzimática o hidrolítica y por tanto, son fibras resorbibles. El efecto de estos polímeros naturales en la cicatrización consiste en la liberación gradual de N-actilglucosamina, la organización de mucopolisacáridos del colágeno así como la influencia positiva en el crecimiento de tejido en el curso de la cicatrización (documentos EP 0 077 098, US 4309534, JP81/112937, JP84/116418 y muchos más).

40 No obstante, la desventaja de fibras de quitosano al 100% es que poseen baja resistencia en seco (fibras de quitosano de Innovative Technology Ltd., Winsford, Inglaterra: título 0,25 tex; resistencia de las fibras condicionada 9 cN/tex, alargamiento de las fibras condicionado 12,4%; fibras de quitosano de Korea Chitosan Co LTD: resistencia de las fibras condicionada 15 cN/tex, alargamiento de las fibras condicionado 26%), son extremadamente frágiles y la resistencia en húmedo asciende solo al 30% de la resistencia en seco. Por tanto, las fibras de quitosano o se mezclan con otras fibras artificiales o se añade quitosano a la masa de hilado ya en el proceso de producción de, por ejemplo, fibras de viscosa.

45 Las fibras de viscosa con quitina/quitosano incorporado (en adelante: “fibras de viscosa con quitosano incorporado”) están comercialmente disponibles, por ejemplo, bajo los nombres comerciales de Crabyon (Omikenshi Co) y Chitopoly (Fuji Spinning Co). Estas fibras se fabrican, por ejemplo, dispersando quitosano o quitosano acetilado en forma de polvo con un tamaño de grano menor de 10 µm en una cantidad del 0,5 al 2% en peso en agua y añadiéndolo a la solución de hilado de viscosa (documento US 5.320.903). Posteriormente, se producen las fibras según el proceso convencional de viscosa o el proceso polinósico.

50 Se describen procedimientos de fabricación adicionales para fibras de viscosa con quitosano incorporado en los documentos US-A 5.756.111 (procesos complejos antes y después de la disolución a baja temperatura, para obtener soluciones alcalinas de quitina-quitosano que se van a añadir a la solución de viscosa), US-A 5.622.66 (adición de quitosano microcristalino y un polímero natural soluble en agua y/o álcali, por ejemplo, alginato de sodio, que puede formar enlaces iónicos con el quitosano, como dispersión a la solución de hilado de viscosa) y PCT/FI90/00292 y FI 78127, respectivamente (adición de quitosano microcristalino a la masa de hilado).

65

Las fibras de viscosa con quitosano incorporado tienen una afinidad por colorantes aumentada, un valor de retención de agua aumentado, propiedades antifúngicas y de reducción de olor, pero también la conocida baja resistencia en húmedo de las fibras de viscosa. Puesto que el quitosano previene el crecimiento de las bacterias nocivas para la piel y elimina los efectos alérgicos, por ejemplo, los tejidos de Chitopoly son especialmente adecuados para los

5

La desventaja de todos los métodos descritos consiste en que las fibras obtenidas de esta manera contienen partículas de quitosano muy finas, ya que el quitosano no es soluble en la masa de hilado.

La aglomeración secundaria del quitosano en la masa de hilado o la distribución no homogénea, respectivamente produce un deterioro de las propiedades de hilado, el hilado de fibras con título bajo es extremadamente difícil. Por este motivo tampoco se puede aumentar la cantidad de quitosano incorporado, ya que con ello se produciría inmediatamente una pérdida en los datos textiles o durante el hilado se producirían numerosas roturas de fibras, respectivamente. Además, puesto que el quitosano es soluble en ácidos, en el baño de hilado se producen pérdidas de quitosano. Para la incorporación de quitosano se necesitan complejos pasos adicionales.

15

Además, para garantizar el efecto del quitosano en el producto final, se debe incorporar una cantidad de al menos aproximadamente el 10% en peso de quitosano en las fibras, ya que solo entonces habrá suficiente quitosano en la superficie de las fibras. Es decir, el quitosano incorporado en el interior de las fibras es inaccesible y por tanto no eficaz.

20

A continuación también se intentó incorporar quitosano en fibras de celulosa hiladas en disolvente, que se habían producido según el método del óxido de amina (denominadas "fibras de lyocell"), especialmente debido a la alta resistencia en húmedo y seco de las fibras de lyocell.

25

En el documento DE 195 44 097 se describe un método para la fabricación de cuerpos moldeados de mezclas de polisacáridos, en donde se disuelven celulosa y un segundo polisacárido en un disolvente polisacárido orgánico miscible con agua (preferiblemente NMMO), que también puede contener un segundo disolvente.

Además, en el documento KR-A 9614022 se describe la producción de fibras de quitina-celulosa, llamadas "quitulosa", en donde quitina y celulosa se disuelven en un disolvente del grupo dimetilimidazolina/LiCl, dicloroacetato/compuesto organoclorado, dimetilacetamida/LiCl, N-metilpirrolidona/LiCl y después del proceso de hilado en húmedo se producen hilos. En las reivindicaciones no se menciona NMMO.

30

En el documento EP-A- 0 883 645 se reivindica, entre otros, la adición de quitosano a la solución como compuesto modificado para aumentar la elasticidad de envoltorios para productos alimenticios. Los compuestos modificadores deben ser miscibles con la solución celulosa/NMMO/agua.

35

El documento KR-A-2002036398 describe la incorporación de derivados de quitosano con grupos de amonio cuaternarios en fibras, que se producen de forma compleja.

40

En el documento DE-A 100 07 794 se describe la producción de composiciones de polímeros, que comprenden un polímero biodegradable y un material de plantas marinas y/o caparazones de animales marinos, así como la producción de cuerpos moldeados a partir de las mismas. Se reivindica también la adición de material de plantas marinas, animales marinos en forma de polvo, suspensión en polvo o forma líquida a la solución de celulosa producida según el proceso de lyocell. Además, el material se puede añadir también después o durante el triturado de la celulosa seca, así como en cada paso del proceso de producción. A pesar de la adición de los aditivos, las fibras muestran las mismas propiedades mecanicotextiles que sin aditivos. En los ejemplos solo se describen fibras de lyocell, que han incorporado polvo de algas pardas, en donde para la producción de la masa de hilado se mezclan el polvo de algas pardas, NMMO y pulpa de celulosa y estabilizador y se calienta a 94°C.

45

50

Además, en el informe final "Erzeugnisse aus Polysaccharidverbunden" (Taeger, E.; Kramer, H.; Meister, F.; Vorweg, W.; Radosta, S; TITK – Thüringisches Institut für Textil und Kunststoff-Forschung, 1997, S.1-47, Informe No. FKZ 95/NR 036 F) se describe que el quitosano se disuelve en ácidos orgánicos o inorgánicos diluidos y después se precipita en una solución acuosa de NMMO. Se obtiene así una suspensión de finos cristales de quitosano en la solución de celulosa, que después se hila. Según este documento, el quitosano permanece en la solución como finos cristallitos también después de la disolución de la celulosa. De este modo se consigue un sistema bifásico microheterogéneo en la fibra. La resistencia de la fibra es baja (con quitosano al 10%, resistencia de la fibra condicionada 19,4 cN/tex, alargamiento de fibras condicionado 11,5%).

55

60

En el documento WO 04/007818 se propone, incorporar en la fibra de lyocell un polímero de quitosonio (una sal del quitosano con un ácido inorgánico u orgánico) soluble en la solución de hilado mediante su adición a la solución de hilado o de un precursor del mismo.

Como alternativa a la incorporación existe la posibilidad de suministrar quitosano a la superficie textil en el curso de la producción. La aplicación de quitosano a fibras ya producidas o a artículos textiles que contienen las mismas

65

también se denominará en adelante “impregnación”. Sin embargo, un problema fundamental de la misma consiste además en que el quitosano añadido de esta manera no se fija y se lava relativamente rápido, por lo cual se pierden los efectos positivos.

5 Para eludir este problema, en el documento EP 1 243 688 se propone el uso de nanopartículas de quitosano para la producción de fibras, hilos, géneros de punto y superficies textiles. Bajo nanoquitosanos se entienden cuerpos sólidos aproximadamente esféricos, que muestran un diámetro medio en un intervalo de 10 a 300 nm y debido al pequeño diámetro de las partículas se pueden incorporar entre las fibrillas. La producción de nanoquitosanos se logra mediante secado por rociado, técnica de evaporación o expansión de soluciones supercríticas.

10 En el documento WO 01/32751 se describe un método para la producción de quitosano nanoparticulado para preparaciones cosméticas y farmacéuticas con un diámetro de partícula desde 10 hasta 100 nm, en el que el valor del pH de una solución de quitosano ácida acuosa se aumenta en presencia de un agente modificador de superficie hasta que se produce la precipitación del quitosano. Además, en el documento WO 91/00298 se describe la producción de dispersiones y polvos de quitosano microcristalino con un diámetro de partícula desde 0,1 hasta 50  $\mu\text{m}$ , en el que el valor de pH de una solución de quitosano ácida acuosa se aumenta a tal nivel que se produce la precipitación del quitosano.

15 El documento WO 97/07266 describe el tratamiento de una fibra de lyocell con una solución de quitosano al 0,5% en ácido acético.

20 En el documento WO 2004/007818 además de la incorporación de un polímero de quitosano en fibras de lyocell también se describe el tratamiento de fibras de lyocell nunca secadas con la solución o suspensión de un polímero de quitosano. Se ha mostrado que este método solo es adecuado para el tratamiento de fibras de lyocell nunca secadas.

25 El término “nunca secadas” significa el estado de una fibra recién hilada que no se ha sometido aún a ningún paso de secado.

30 Un tratamiento de tipos de fibras diferentes de las fibras de lyocell en el estado nunca secado no es posible con el método según el documento WO 2004/007818.

35 El objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método para el tratamiento de cuerpos moldeados de celulosa que no muestre los problemas anteriormente mencionados de una incorporación de quitosano en fibras y que sea adecuado para distintos tipos de fibras de celulosa en estado nunca secado. El quitosano se debe fijar especialmente en la superficie de las fibras de las fibras de celulosa regenerada (fibras de lyocell, fibras de modal, fibras de viscosa o fibras polinósicas) preferiblemente durante el proceso de producción de tal manera que el quitosano esté presente en el producto final también después de una serie de lavados domésticos.

40 Este objeto se alcanza con un método según la reivindicación 1 para el tratamiento de un cuerpo moldeado de celulosa, que se caracteriza en que el cuerpo moldeado se pone en contacto con una dispersión alcalina que contiene partículas de quitosano no disueltas.

45 Se ha mostrado sorprendentemente que es posible una aplicación duradera de quitosano en la superficie de cuerpos moldeados de celulosa cuando el cuerpo moldeado se pone en contacto con una dispersión alcalina que contiene partículas de quitosano no disueltas. Las partículas de quitosano se encuentran en la dispersión preferiblemente en un tamaño de partícula desde 0,1 a 1500  $\mu\text{m}$ , en especial preferiblemente de 1 a 800  $\mu\text{m}$ . El valor de pH de la dispersión es preferiblemente de más de 7, más preferiblemente de 9 a 11.

50 En la bibliografía no hay ninguna definición uniforme para la delimitación entre quitina y quitosano.

55 Para el fin de la presente invención el término “quitina” quiere decir un polímero de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa con uniones  $\beta$ -1,4 con un grado de desacetilación del 0%. Además, para el fin de la presente invención el término “quitosano” significa un polímero de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa con uniones  $\beta$ -1,4 al menos parcialmente desacetilado.

60 El método según la invención comparado con los métodos conocidos para la incorporación de quitosano muestra la ventaja de que un quitosano incorporado en el interior del cuerpo moldeado no está accesible. Solo el quitosano en la superficie del cuerpo moldeado puede entrar en contacto con la piel y de esta manera desarrollar su efecto positivo. Para alcanzar la misma cantidad de quitosano en la superficie de un cuerpo moldeado que mediante la impregnación, se deben usar en la incorporación cantidades de quitosano considerablemente más altas.

65 Con respecto al uso de nanoquitosano existe especialmente una ventaja debido a los altos costes de producción del nanoquitosano.

- 5 El método según la invención tiene la ventaja frente al método descrito en el documento WO 2004/007818 de que la impregnación con una solución ácida de un polímero de quitosano descrita en el mismo no funciona para el tratamiento de fibras de viscosa, modal o polinósicas nunca secadas con posterior tratamiento con vapor. Se obtienen con ello solo contenidos de quitosano extremadamente pequeños y la realización de este método no es posible sin la reconstrucción de instalaciones existentes.
- Además el método según la invención es más económico que el método descrito en el documento WO 2004/007818, ya que preferiblemente se pueden usar tipos de quitosano más baratos (véase posteriormente).
- 10 Según una forma de realización preferida del método según la invención, el contenido de la partícula de quitosano en la dispersión varía desde el 0,001 hasta el 10% en peso, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 2% en peso.
- 15 Se ha mostrado que para la realización del método según la invención son adecuados todos los tipos de quitosano comercialmente disponibles que son solubles en un ácido (por ejemplo, ácido láctico) y que al precipitar con álcalis producen dispersiones con partículas de quitosano con un tamaño de partícula desde 0,1 hasta 1500 µm. La solubilidad de un tipo de quitosano en ácidos depende esencialmente del grado de desacetilación del quitosano. En caso de una desacetilación muy baja la solubilidad será peor.
- 20 Especialmente adecuados para la realización del método según la invención son también tipos de quitosano de alto peso molecular (con una viscosidad de una solución al 1% en ácido acético al 1% a 20-25°C de 200 mPa·s o más, medido con un viscosímetro Brookfield a 30 rpm). Los quitosanos de alto peso molecular son, en general, más económicos.
- 25 El cuerpo moldeado tratado según la invención se encuentra preferiblemente en forma de fibras. Las fibras son fibras de lyocell, fibras de modal, fibras polinósicas y/o fibras de viscosa.
- 30 El nombre genérico "lyocell" fue adjudicado por la BISFA (la Oficina Internacional para la Normalización de Fibras Artificiales) e indica fibras de celulosa que se producen a partir de soluciones de celulosa en un disolvente orgánico. Preferiblemente se emplean como disolventes óxidos de aminas terciarias, especialmente N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO). Se describe un método para la fabricación de fibras de lyocell, por ejemplo, en el documento US-A 4.246.221.
- 35 Las fibras de viscosa son fibras que se obtienen a partir de una solución alcalina de xantato de celulosa (viscosa) mediante precipitación y regeneración de la celulosa.
- Las fibras de modal son fibras de celulosa que, según la definición de la BISFA, se caracterizan por un módulo elástico húmedo alto y módulo húmedo alto (la fuerza que se necesita para elongar una fibra en estado húmedo el 5%).
- 40 Las fibras se encuentran en forma nunca secada. Las fibras pueden encontrarse especialmente en forma de no tejido, que aparece como producto intermedio en curso del método de producción de fibras de lyocell, viscosa, modal y polinósicas.
- 45 Esta variante tiene la ventaja de que el tratamiento se puede implementar sin la necesidad de modificaciones instrumentales en unas instalaciones existentes para la producción de fibras de lyocell, viscosa, modal o polinósicas. Hasta ahora no se ha descrito el tratamiento con quitosano de fibras de viscosa, modal o polinósicas nunca secadas.
- Las fibras pueden mostrar antes del tratamiento una humedad residual del 50% al 500%.
- 50 Después del tratamiento con la dispersión que contiene partículas de quitosano se puede someter al cuerpo moldeado a un tratamiento con vapor sobrecalentado. Mediante ello se puede conseguir una fijación adicional del quitosano en la superficie del cuerpo moldeado.
- 55 Para la producción de la dispersión de quitosano preferiblemente se disuelve quitosano en un ácido inorgánico u orgánico (por ejemplo, ácido láctico) y después se añade un álcali hasta la precipitación del quitosano. Después de la disolución completa del quitosano, es especialmente preferido añadir a la solución de quitosano en agitación una solución acuosa de un hidróxido alcalino, por ejemplo NaOH, para aumentar el valor del pH a >7. El valor final del pH varía preferiblemente de 9 a 11.
- 60 Para el tratamiento continuado, la dispersión de quitosano obtenida de esta manera se puede poner en contacto, por ejemplo, con un textil no tejido de celulosa regenerada con humedad inicial, que se ha ajustado hasta una humedad definida del 50% al 500% mediante, por ejemplo, presión. El no tejido se puede impregnar, por ejemplo, mediante rociado. Para ello se puede usar, por ejemplo, en instalaciones para la producción de fibras de viscosa y fibras de modal la denominada zona de blanqueo, sin necesidad de una reconstrucción de plantas de producción existentes.
- 65

Después de la impregnación se puede presionar el no tejido hasta una humedad definida del 50%-500% y la solución de agentes de tratamiento obtenida por la presión se devuelve al ciclo de impregnación.

5 Después el no tejido bien se trata con vapor sobrecalentado y un posterior lavado neutro o sin tratamiento con vapor sobrecalentado, se da un lavado neutro, se aviva y seca.

10 Una variante preferida adicional del método consiste en que la dispersión se obtiene *in situ* mediante la adición de una solución de quitosano ácida en un líquido de tratamiento alcalino, por ejemplo, un baño de avivaje, y el cuerpo moldeado se trata al mismo tiempo con el líquido de tratamiento y la dispersión formada *in situ*.

10 Si se añade la solución de quitosano ácida, por ejemplo, en un baño de avivaje de fibras que tiene un valor de pH >7, se genera la dispersión de quitosano *in situ* y por tanto la fibra se impregna y aviva con quitosano al mismo tiempo. A continuación, se puede secar la fibra sin lavados.

15 En una forma de realización preferida adicional el cuerpo moldeado se somete a un tratamiento con un agente de entrecruzamiento antes o después del secado.

20 Los agentes de entrecruzamiento adecuados se describen, por ejemplo, en documento WO 99/19555. Tales agentes de entrecruzamiento se aplican a la fibra en un medio alcalino. Si, en un planteamiento típico, la fibra se pone en contacto con el agente de entrecruzamiento en medio alcalino, opcionalmente el agente de entrecruzamiento se fija por medio de vapor sobrecalentado y posteriormente se añade una solución de quitosano ácida a la fibra, tiene lugar también una formación *in situ* de una dispersión de quitosano alcalina debido a la alcalinidad de la superficie de las fibras.

25 En general, la dispersión de quitosano alcalina según la invención también se puede formar *in situ* mediante la aplicación de una solución de quitosano ácida a una fibra o superficie de fibra, respectivamente, que es alcalina debido a un pretratamiento alcalino.

30 La presente invención se refiere además a un cuerpo moldeado que se puede obtener mediante el método según la invención.

El cuerpo moldeado según la invención se puede encontrar especialmente en forma de fibras, preferiblemente fibras de lyocell, fibras de modal, fibras polinósicas y/o fibras de viscosa.

35 Una característica de los cuerpos moldeados obtenibles según el método según la invención consiste en que la superficie del cuerpo moldeado muestra partículas de quitosano distribuidas en forma de puntos. Por otro lado, en los cuerpos moldeados que, por ejemplo, se obtienen según el método del documento WO 04/007818, es identificable una distribución a modo de película de las partículas de quitosano sobre la superficie.

40 La presente invención se refiere también al uso de un cuerpo moldeado según la invención como producto antibacteriano, como producto reductor del olor, en productos no tejidos y/o como fibra de relleno. Debido a sus propiedades antibacterianas moderadas, reductoras del olor, favorables para la piel, las áreas de uso preferidas de las fibras de celulosa regenerada que contienen quitosano según la invención comprenden textiles que se llevan directamente sobre el cuerpo como, por ejemplo, ropa interior o calcetines, textiles para personas con piel sensible (neurodermitis), ropa de cama y textiles para la casa. Como fibra de relleno, la fibra según la invención se puede usar tanto sola como también en mezclas con otras fibras, como por ejemplo, algodón, fibras de poliéster y fibras de celulosa sin modificar (por ejemplo, fibras de lyocell).

50 A continuación la invención se explica en más detalle mediante los ejemplos y las figuras.

50 Así, la figura 1 muestra la distribución de las partículas de quitosano sobre la superficie de una fibra de lyocell producida según la invención. La figura 2 muestra la distribución de quitosano sobre la superficie de una fibra de lyocell que se produjo según el método descrito en el documento WO 2004/007818 (aplicación de una solución ácida de un polímero de quitosonio).

## 55 Ejemplos

### Ejemplo 1. – Impregnación con una dispersión de quitosano (quitosano al 0,4% en peso)

60 Fórmula para las soluciones de quitosano:

65 Para la producción de 500 ml de una solución de quitosano al 0,4%, se rellenan 2 g de quitosano con agua destilada hasta 497,6 g, se mezclan con 2,4 g de ácido láctico (81,2%), se agita hasta que el quitosano se disuelve por completo y después se ajusta con una solución de NaOH al 5% hasta un valor de pH de 11,0, mientras se agita. Se forma una dispersión de quitosano aproximadamente del 0,4%.

Procedimiento para la impregnación de fibras:

Las fibras nunca secadas se impregnan a temperatura ambiente con una relación de solución de 1:10 durante 5 minutos y después se presionan a 1 baro. Después de ello,

- variante a) se lavan 10 veces con agua del grifo y 10 veces con agua destilada, se secan y se cardan,
- variante b) se tratan con vapor a 100°C/100% de humedad relativa, se lavan, secan y la muestra se carda.

Muestras de fibra usada:

Fibra de lyocell de 1,3 dtex lavada para no tener NMMO, nunca secada  
 Fibra de modal de 1,3 dtex nunca blanqueada, nunca secada,  
 Fibra de viscosa de 1,3 dtex nunca blanqueada, nunca secada.

Tipos de quitosano comercialmente disponibles usados:

Heppe Tipo 85/200/A1 (esto significa un grado de desacetilación de 85 y una viscosidad de una solución al 1% en ácido acético al 1% de 200 mPa·s),  
 Tamaño de partícula en la dispersión: 90% < 675 µm  
 Primex tipo Chitoclear fg 95ULV TM 2284, tamaño de partícula de quitosano en la dispersión: 90% < 15 µm.

Métodos de medida:

La determinación del tamaño de partícula del quitosano en la dispersión se logra mediante difracción por laser (aparato de medida Sympathec / Helos Quixel, sistema de dispersión en húmedo).

La determinación del recubrimiento de quitosano en la fibra se logra mediante la medida del contenido en N (LECO FP 328 analizador de nitrógeno) mediante extinción de la muestra.

Se realizó una tinción con FITC (isotiocianato de fluoresceína) de las fibras y posterior examen por microscopía de fluorescencia de las fibras, para analizar la distribución del quitosano en superficie de la fibra.

Para comprobar la permanencia del contenido de quitosano en las muestras de laboratorio se realizó un tratamiento con agua caliente: hervir la madeja cardada de fibras impregnadas de quitosano de 80 a 90°C en recipiente de vidrio (relación de solución 1:20, después de 20 minutos de 80 a 90°C cambiar el agua, después de alcanzar la temperatura hervir de nuevo 20 minutos).

El resultado de los experimentos se enumera en la siguiente tabla 1:

Tabla 1

	Contenido de quitosano			
	% de quitosano 85/200/A1	% de quitosano TM2284	% de quitosano tras el tratamiento con agua caliente 85/200/A1	% de quitosano tras el tratamiento con agua caliente TM2284
Lyocell variante a)	1,3	0,25	1,3	0,20
Lyocell variante b)	1,0	0,42	1,0	0,35
Modal variante a)	1,1	0,32	1,1	0,17
Modal variante b)	1,5	0,29	1,6	0,16
Viscosa variante a)	1,2	0,31	1,1	0,23
Viscosa variante b)	1,0	0,44	1,3	0,30

Ejemplo 2. – Impregnación con una dispersión de quitosano (quitosano al 0,2% en peso)

Para la producción de 500 ml de una solución de quitosano al 0,2%, se rellena 1 g de quitosano con agua destilada hasta 498,8 g, se mezcla con 1,2 g de ácido láctico (81,2%), se agita hasta que el quitosano se disuelve por completo y después se ajusta con una solución de NaOH al 5% hasta un valor de pH de 10,0, mientras se agita. Se forma una dispersión de quitosano aproximadamente del 0,2%.

Procedimiento para la impregnación de fibras:

Se procede como en el ejemplo 1 (variantes a) y b)).

Muestras de fibra usada:

Fibra de lyocell de 1,3 dtex lavada para no tener NMMO, nunca secada

Tipos de quitosano comercialmente disponibles usados:

5 Heppe Tipo 85/400/A1 (viscosidad de una solución al 1% en ácido acético al 1% de 400 mPa·s), tamaño de partícula en la suspensión: 90% < 305 µm.

A partir de las fibras se produjeron medias de punto y se probó la permanencia del contenido de quitosano en condiciones de teñido de poliéster a alta temperatura ("permanencia HAT").

10 El resultado de los experimentos se enumera en la siguiente tabla 2:

Tabla 2

	Contenido de quitosano			
	% de quitosano 85/400/A1	% de quitosano 85/400/A1 tras HAT	% de quitosano TM2284	% de quitosano TM2284 tras HAT
Lyocell variante a)	0,71	0,57	0,30	0,28
Lyocell variante b)	0,93	0,89	0,31	0,30

Ejemplo 3. – Impregnación en un baño de avivaje

15 Para la producción de 500 ml de una solución de quitosano al 0,2%, se rellena 1 g de quitosano con agua destilada hasta 498,8 g, se mezcla con 1,2 g de ácido láctico (81,2%), se agita hasta que el quitosano se disuelve por completo y después se ajusta con una solución de NaOH al 5% hasta un valor de pH de 10,0, mientras se agita. Se forma una dispersión de quitosano aproximadamente del 0,2%.

20 Muestras de fibra usada:

Fibra de lyocell de 1,3 dtex lavada para no tener NMMO, nunca secada, con humedad del 100%  
 Fibra de modal de 1,3 dtex nunca blanqueada, nunca secada, con humedad del 100%

25 Tipos de quitosano comercialmente disponibles usados:

Heppe Tipo 85/400/A1, tamaño de partícula de quitosano en la suspensión: 90% < 305 µm.  
 Primex tipo Chitoclear fg 95ULV TM 2284, tamaño de partícula de quitosano en la suspensión: 90% < 15 µm.

30 Se preparó un baño de avivaje con un valor de pH 8 y 15g/l de sustancia activa a 60°C. La dispersión de quitosano al 0,2% se añadió en una relación 1:1 de baño de avivaje respecto a la dispersión de quitosano, por lo que se alcanzó una concentración de quitosano en el baño de avivaje del 0,1%.

35 Procedimiento de impregnación:

Las fibras nunca secadas se impregnan a 60°C con una relación de solución de 1:10 durante 5 minutos y después se presionan con 3 baros y se secan.

40 A partir de las fibras se produjeron medias de punto y se probó la permanencia del contenido de quitosano en condiciones de teñido de poliéster a alta temperatura ("permanencia HAT").

El resultado de los experimentos se enumera en la siguiente tabla 3:

45 Tabla 3

	Contenido de quitosano			
	% de quitosano 85/400/A1	% de quitosano 85/400/A1 tras HAT	% de quitosano TM2284	% de quitosano TM2284 tras HAT
Lyocell	0,52	0,45	0,61	0,36
Modal	0,49	0,42	0,64	0,30

Ejemplo 4. – Producción de una fibra de celulosa regenerada de 60 mm 6,7 dtex con quitosano y silicona

Fórmula para las soluciones de quitosano:

50 Para la producción de 500 ml de una solución de quitosano al 0,6%, se rellenan 3 g de quitosano con agua destilada hasta 496,4 g, se mezclan con 3,6 g de ácido láctico (81,2%), se agita hasta que el quitosano se disuelve por completo y después se ajusta con una solución de NaOH al 5% hasta un valor de pH de 11,0, mientras se agita. Se forma una dispersión de quitosano aproximadamente del 0,6%.

55



Procedimiento para la impregnación de fibras:

5 Las fibras nunca secadas se impregnan a temperatura ambiente con una relación de solución de 1:10 durante 5 minutos y después se presionan a 1 baro. Después de ello se lavan 10 veces con agua destilada y posteriormente las fibras se colocan a temperatura ambiente durante 5 minutos en un baño de silicona con un contenido activo de 13 g/l a una relación de solución de 1:12, se presionan a 1 baro, se secan y cardan.

Tipos de quitosano comercialmente disponibles usados:

10 Primex Chitoclear fg 95ULV TM 2284, tamaño de partícula de quitosano en la suspensión: 90% < 15 µm.

Muestras de fibra usada:

15 Fibra de lyocell de 6,7 dtex lavada para no tener NMMO, nunca secada,  
Fibra de modal trilobulada de 6,7 dtex (según el documento WO 2006/060835), nunca blanqueada, nunca secada.

20 Las fibras se sometieron a un lavado doméstico en una lavadora (programa de lavado suave a 60°C, detergente líquido comercialmente disponible, dosis según las instrucciones del fabricante, las fibras se colocan en bolsas de lavado, después de terminar el lavado doméstico se lavan otra vez a mano, se secan). Se realizaron tres lavados.

El resultado de los experimentos se enumera en la siguiente tabla 4:

Tabla 4:

	Contenido de quitosano	
	% de quitosano TM2284	% de quitosano tras el lavado casero
Lyocell de 6,7 dtex	0,45	0,33
Modal trilobulada de 6,7 dtex	0,49	0,34

25 Ejemplo 4. – Experimentos de producción – Producción de una fibra de Lyocell de 38 mm 1,7 dtex con quitosano

30 Según el método descrito en el documento WO 93/19230 se produjeron fibras del género lyocell con 1,7 dtex 38 mm en un proceso de producción continuo y se impregnaron según la invención en estado nunca secadas con una dispersión de quitosano precipitado con álcali, tipo TM 2284 (0,2% en peso), en una relación de solución 1:20 a un contenido deseado de quitosano del 0,6% en peso, se trataron con vapor, se lavaron, avivaron y secaron. A partir de las fibras así producidas con un contenido en quitosano final del 0,5% en peso, se hilaron hilos Nm 50 y se procesaron en una superficie textil (jersey de punto de una pieza), que muestra un contenido en quitosano del 0,4% en peso. Después de 10 lavados domésticos el contenido de quitosano es aún del 0,3% en peso.

35 La figura 1 muestra una fotografía de microscopio confocal de una fibra producida según el ejemplo 4 y teñida con isotiocianato de fluoresceína. Se ve claramente la distribución en forma de puntos del quitosano (puntos claros).

40 La figura 2 muestra la distribución de quitosano sobre la superficie de una fibra de lyocell que se produjo según el método descrito en el documento WO 2004/007818 (aplicación de una solución ácida de un polímero de quitosonio). El quitosano (áreas claras) se distribuye en forma de película sobre la superficie.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para el tratamiento de un cuerpo moldeado de celulosa en forma de fibras, **caracterizado en que** el cuerpo moldeado se pone en contacto con una dispersión alcalina que contiene partículas de quitosano no disueltas, las fibras son fibras de lyocell, fibras de modal, fibras polinósicas y/o fibras de viscosa y las fibras nunca se han secado.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado en que** las partículas de quitosano en la dispersión están presentes en un tamaño de partícula desde 0,1 hasta 1500 µm, preferiblemente de 1 a 800 µm.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado en que** el valor de pH de la dispersión asciende a más de 7, preferiblemente de 9 a 11.
- 20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el contenido de las partículas de quitosano en la dispersión asciende del 0,001 al 10% en peso, preferiblemente del 0,1 al 2% en peso.
- 25 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el quitosano usado para la producción de la dispersión muestra una viscosidad de 200 mPa·s o más en una solución al 1% en ácido acético al 1% a 20-25°C.
- 30 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** las fibras están en forma de textil no tejido.
- 35 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** las fibras antes del tratamiento muestran una humedad residual desde el 50% hasta el 500%.
- 40 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** el cuerpo moldeado después del tratamiento con la dispersión se somete a un tratamiento con vapor sobrecalentado.
- 45 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado en que** para la producción de la dispersión el quitosano se disuelve en un ácido inorgánico u orgánico y después se añade álcali para precipitar el quitosano.
- 50 10. Método según la reivindicación 9, **caracterizado en que** la dispersión se produce *in situ* mediante la adición de una solución de quitosano ácida en un líquido de tratamiento alcalino, preferiblemente un baño de avivaje y que el cuerpo moldeado se trata al mismo tiempo con el líquido de tratamiento y la dispersión producida *in situ*.
11. Método según la reivindicación 9, **caracterizado en que** la dispersión se produce *in situ* mediante la aplicación de una solución de quitosano ácida sobre una superficie de fibra alcalina debido a un pretratamiento alcalino.
12. Cuerpo moldeado, que se puede obtener mediante un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Cuerpo moldeado según la reivindicación 12, **caracterizado en que** la superficie del cuerpo moldeado muestra partículas de quitosano distribuidas en forma de puntos.
14. Uso de un cuerpo moldeado según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 13 como producto antibacteriano, como producto reductor del olor, en productos no tejidos y/o como fibra de relleno.

FIG. 1

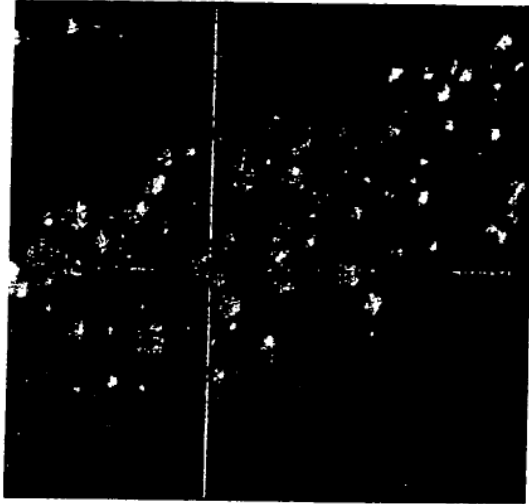


FIG. 2

