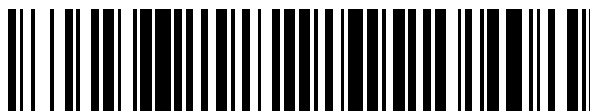


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 240**

51 Int. Cl.:

D01F 2/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2009** **E 09778089 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2013** **EP 2334853**

54 Título: **Cuerpos moldeados celulósicos funcionales**

30 Prioridad:

02.09.2008 DE 102008045290

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.02.2014

73 Titular/es:

**OSTTHÜRINGISCHE
MATERIALPRÜFGESELLSCHAFT FÜR TEXTIL
UND KUNSTSTOFFE MBH (100.0%)
Breitscheidstrase 97
07407 Rudolstadt, DE**

72 Inventor/es:

**KOLBE, AXEL y
MARKWITZ, HARDY**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 444 240 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

Cuerpos moldeados celulósicos funcionales

5 El invento se refiere a unos cuerpos moldeados celulósicos con unos pigmentos de zinc finísimamente divididos, producibles según el procedimiento de extrusión en seco y húmedo. Este procedimiento conduce a unos cuerpos
 10 moldeados celulósicos que, en comparación con unas fibras celulósicas no modificadas, tienen un alto grado de blancura combinado con una absorción de luz UV (ultravioleta) grandemente aumentada y un efecto bactericida permanente frente al lavado y ajustable junto con una elaborabilidad textil no restringida. Estos cuerpos moldeados
 15 celulósicos son adecuados para todas las formas de la elaboración textil tales como la hilatura de fibras o filamentos, la producción de hilos, la tinción, la tejeduría, el tricotado y la extensión de velos.

Los cuerpos moldeados celulósicos se adecuan especialmente para el empleo en materiales textiles/estructuras
 20 laminares para prendas de vestir, materiales textiles técnicos, materiales textiles para el ocio, la medicina y la cosmética.

Estado de la técnica

20 El óxido de zinc es incoloro y debido a la absorción de rayos UV es utilizado como agente absorbente de rayos UV para unas longitudes de onda situadas por debajo de 380 nm. Asimismo es conocido el hecho de que ciertos compuestos de zinc tienen unas propiedades bactericidas y fungicidas. En los materiales textiles, este efecto se ha descrito p.ej. para la producción de un filamento de poliamida bactericida, en el documento de patente de los EE.UU.
 25 US 7.074.482, de una fibra de PET (poli(tereftalato de etileno) bactericida, en el documento de patente china CN1800454, de un algodón modificado, en el documento CN1687509, de una viscosa, en el documento de patente japonesa JP8060431, de una viscosa, de unas fibras poliacrílicas, de unas fibras de PVC (poli(cloruro de vinilo), en el documento CN1442518, y de unas fibras constituidas a base de una matriz termoplástica y de sulfuro de zinc, en el documento de patente europea EP 1 560 953.

30 En el documento de solicitud de patente japonesa JP 08-060431 A se han descrito unas fibras de viscosa (rayón), que tienen propiedades desodorantes y antibacterianas. Las propiedades antibacterianas se consiguen mediante una mezcladura de la viscosa con unos complejos cerámicos. Los complejos cerámicos se obtienen a partir de una mezcla de a) óxido de magnesio, b) cuarcita u óxido de zinc y c) hornblenda, zeolita u óxido de calcio, que se calcina a continuación. La proporción máxima posible de los complejos cerámicos con acción antibacteriana en la viscosa es, sin embargo, relativamente pequeña. En el caso de la producción de fibras de viscosa, la coagulación y la
 35 regeneración de la celulosa se efectúan siempre en unos baños de precipitación y regeneración de carácter ácido.

Son objeto del documento de solicitud de patente alemana DE 198 02 588 A1 unas fibras luminiscentes, en particular unas fibras celulósicas luminiscentes, que se pueden producir según el procedimiento de la viscosa o según el procedimiento del NMMO (N-óxido de N-metilmorfolina). Ellas contienen unos pigmentos luminiscentes
 40 inorgánicos que, en el caso de una excitación con una radiación visible o ultravioleta, muestran de manera preferida un efecto de fosforescencia. Concretamente, se mencionan sulfuros de zinc, óxidos, oxisulfuros, silicatos o aluminatos dopados con elementos de los metales de transición o lantanoides. Los sulfuros de zinc dopados con plata muestran, por ejemplo, una fluorescencia azul. Los elementos de metales de transición o lantanoides pueden dar lugar, no obstante, a una descomposición autocatalizada, fuertemente exotérmica, del NMMO.

45 En el documento EP 0 043 325 A1 se describen unos materiales de filtración constituidos a base de un material de éster de celulosa, que contienen sulfuro de zinc u óxido de zinc. Con los materiales de filtración se pueden separar por filtración unos iones de metales pesados, tales como los de plata, mercurio, plomo, cobre o cadmio, a partir de unas soluciones acuosas. Como ésteres de celulosa se mencionan los de acetato, butirato y propionato de celulosa
 50 así como unas mezclas de éstos.

En el documento de patente internacional WO 2004/044284 A1 se divulgan unos cuerpos moldeados, especialmente
 55 fibras y filamentos, con un efecto antibacteriano o antifúngico. Este efecto se consigue mediante un cierto contenido de sulfuro de zinc. La proporción de sulfuro de zinc es de 0,01 a 10 % en peso, referida al peso del material polimérico que forma el cuerpo moldeado. Como materiales poliméricos se mencionan concretamente en este caso unos poliuretanos, unos poliésteres, unas poliamidas, unos polímeros acrílicos, unas poliolefinas, una celulosa o unos ésteres de celulosa.

60 En el documento DE 44.26.966 A1 se divulga un procedimiento para la producción de fibras y láminas celulósicas altamente rellenas con materiales de carga y orientadas según un procedimiento especial de hilatura en seco y húmedo. Como materiales de carga y relleno se emplean unas sustancias finamente divididas, por ejemplo, unos polvos metálicos o unos materiales cerámicos. La proporción del material de carga y relleno puede ser hasta de más que 500 % en peso, referida al peso de la celulosa.

65 Finalmente, el documento DE 10 2007 019 768 A1 divulga un procedimiento para la producción de unas fibras celulósicas aprestadas de manera antibacteriana con un alto grado de blancura. Las fibras se producen según el

procedimiento Lyocell. El efecto antibacteriano se consigue mediante la adición de unas nanopartículas que contienen plata.

- 5 Sin embargo, todos los procedimientos descritos conducen a unos cuerpos moldeados, en cuyos casos el efecto de los compuestos de zinc disminuye grandemente con el número de los lavados, y frecuentemente, en el caso de unas altas concentraciones de los compuestos de zinc, una elaboración textil está grandemente restringida.

Misión del invento

- 10 El invento está basado en la misión de producir un cuerpo moldeado celulósico de color blanco, aprestado de manera permanentemente bactericida, que sea teñible sin restricciones en cuanto a los colores. Una misión adicional consiste en establecer la velocidad de liberación del agente bactericida. Bajo esta condición es especialmente importante una alta permanencia frente al lavado y una conservación del grado de blancura en el caso de una iluminación. Otra misión consiste en que, a pesar de un alto contenido de pigmentos, los parámetros textiles no se perjudiquen o se perjudiquen sólo insignificadamente. Los cuerpos moldeados deben de mostrar además de ello una alta absorción de rayos UV.

- 15 El problema planteado por esta misión se resuelve conforme al invento con un cuerpo moldeado celulósico que tiene un alto grado de blancura y unas propiedades antibacterianas, que contiene unos pigmentos que contienen zinc, y que está caracterizado por que por lo menos una parte del zinc de los pigmentos que contienen zinc se presenta en forma de zincatos y está fijada a la celulosa.

Los cuerpos moldeados celulósicos, que contienen una mezcla o unos cristales mixtos de óxido de zinc (blanco de zinc) y sulfuro de zinc, muestran en este contexto unas propiedades antibacterianas especialmente pronunciadas.

- 25 El cuerpo moldeado celulósico conforme al invento, especialmente la fibra de celulosa conforme al invento, es teñible sin restricciones, muestra una alta absorción de los rayos UV, una alta permanencia frente al lavado, es decir que las propiedades antibacterianas no se pierden ni siquiera en el caso de muchos lavados, así como muestra una elaborabilidad textil sin restricciones.

- 30 El cuerpo moldeado celulósico es obtenible a partir de una solución celulósica de moldeo e hilatura, que se ha mezclado con unos pigmentos de zinc insolubles en agua y tiene un valor del pH de 7 o más, siendo moldeada la mezcla según un procedimiento de extrusión en seco y húmedo, para dar unos cuerpos moldeados, y siendo precipitada la celulosa en un baño acuoso de precipitación.

- 35 Es importante el hecho de que el cuerpo moldeado se produzca según un procedimiento, en cuyo caso predominan unas condiciones de carácter neutro o básico, pero por el contrario no ácido. Sólo entonces el zinc es transformado sobre la superficie de los pigmentos de zinc en aniones de zincato, que están fijadas a la celulosa de una manera especialmente sólida y firme. El zinc es entregado otra vez entonces sólo muy lentamente. Unas fibras aprestadas de esta manera pueden ser lavadas 50 veces sin problemas, sin que se pierda el efecto bactericida. Por el concepto de "zincatos" se designan en este contexto los aniones de oxo- e hidroxooácidos (existentes solo en teoría) del zinc, tales como ZnO_2^{2-} o $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$.

- 45 Los pigmentos de zinc tienen de manera preferida un tamaño máximo de partículas menor que 15 μm . Se prefieren especialmente unos pigmentos de color blanco basados en zinc, tales como un blanco de zinc basado en oxígeno, ZnO ; junto a éste, también el sulfuro de zinc. Los pigmentos de zinc se pueden emplear individualmente o en combinación.

- 50 En este caso, la combinación de los pigmentos de óxido de zinc con el sulfuro de zinc ofrece unas ventajas especiales.

- 55 La proporción del o respectivamente de los pigmento(s) de zinc se sitúa por lo general entre 0,1 y 30 % en peso, de manera preferida entre 1 y 25 % en peso, de manera especialmente preferida entre 5 y 20 % en peso, en cada caso referida al peso de la celulosa. No obstante, la incorporación del sulfuro de zinc hace que el producto final aparezca frecuentemente con un tono ligeramente verdoso.

- La solución de hilatura es obtenible, por ejemplo, mediante disolución de celulosa en un disolvente terciario, de manera preferida en agua. Junto a esto, se pueden utilizar también unos líquidos iónicos como disolventes para la celulosa en el caso de la preparación de la solución de hilatura.

- 60 En los dos procedimientos, los cuerpos moldeados celulósicos se producen según el proceso de extrusión en seco y húmedo, que hace accesible, también en el caso de un alto contenido de pigmentos, a una fibra elaborable textilmente con un alto grado de blancura y una tingibilidad sin restricciones, comparable con la de las fibras celulósicas clásicas.

- 65 En el caso de unos cuerpos moldeados celulósicos, que se producen mediando utilización de una viscosa, no se forma ninguna envoltura de zincato, y de manera correspondiente el zinc está fijado a la celulosa mucho más

débilmente. El efecto bactericida disminuye por lo tanto ya después de unos pocos lavados (pequeña permanencia frente al lavado).

Unos altos valores físicos textiles y una elaborabilidad textil se garantizan en el caso de una proporción de los pigmentos de zinc de hasta 30 % (p/p = en peso/peso) del peso de la celulosa. Para unos usos en velos son también posibles unos grados más altos de relleno. El efecto bactericida del blanco de zinc, descrito en la bibliografía, se pudo detectar también en los cuerpos moldeados celulósicos conformes al invento. Este efecto es suficiente para una utilización en usos textiles de una sola vez. Sin embargo, para unos materiales textiles lavados múltiples veces, tales como unos tejidos tricotados superiores o inferiores, la liberación del zinc soluble disminuye con los lavados, a pesar de que en las fibras está presente todavía una suficiente cantidad de blanco de zinc. De manera totalmente sorprendente, esta deficiencia de las fibras habituales basadas en zinc se pudo superar mediante la combinación de una celulosa y una mezcla de blanco de zinc y sulfuro de zinc. En el caso de la utilización de blanco de zinc y sulfuro de zinc en una fibra celulósica, mediante la hinchabilidad de la celulosa se observa una liberación aumentada persistente durante más largo tiempo, puesto que toda la sección transversal del cuerpo moldeado es accesible al agua, y por consiguiente todos los pigmentos incorporados participan en la liberación de zinc. El número de los lavados, que se pueden llevar a cabo sin pérdida de las propiedades bactericidas, se aumenta manifiestamente.

En unos materiales eluidos de los cuerpos moldeados que contienen pigmentos, se pudo detectar un sulfato. De esta manera se detectó una autooxidación de algunas porciones de sulfuro de zinc para dar sulfato de zinc en la matriz celulósica. Mediante la solubilidad aumentada espectacularmente, el sulfato es eliminado por lavado desde el cuerpo moldeado en el siguiente lavado, y contribuye significativamente al efecto bactericida. Sin embargo, tan sólo la combinación de blanco de zinc y sulfuro de zinc conduce sorprendentemente a la combinación buscada entre una permanencia frente al lavado y un efecto bactericida de las fibras a lo largo del ciclo de vida de la fibra textil. El blanco de zinc, que es más estable, y el sulfuro de zinc, que es menos estable, se complementan sobresalientemente y dan lugar en común a una liberación suficiente de iones de zinc a lo largo de por lo menos 50 lavados mecánicos. Simultáneamente, los parámetros físicos textiles del cuerpo moldeado no son perjudicados o sólo lo son insignificantemente también en el caso de un alto contenido de pigmentos. Unos pigmentos de zinc finos, distribuidos de manera especialmente homogénea, pueden dar lugar, en una concentración situada por debajo de 5 %, incluso a un mejoramiento de la solidez y resistencia. Este efecto abre el acceso a un nuevo producto, el cuerpo moldeado celulósico de color blanco, plenamente teñible, con un efecto bacteriostático - bactericida ajustable, que permanece activo biológicamente a lo largo de muchos lavados y que simultáneamente manifiesta una absorción de rayos UV, y cuya elaborabilidad textil se presenta también en el caso de un alto contenido de pigmentos.

De una manera correspondiente al uso, son concebibles las siguientes composiciones:

En usos en una sola vez, tales como apósitos para heridas, emplastos, productos higiénicos, usos cosméticos, suelas internas para calzados y filtros desechables, se pueden utilizar unas fibras celulósicas con un blanco de zinc puro o un sulfuro de zinc puro, de modo correspondiente al período de tiempo de uso y aprovechamiento, sin embargo, también son concebibles unas mezclas de p.ej. 0,5-5 % de sulfuro de zinc y 95-99,5 % de blanco de zinc.

En el caso de unos usos con 1-5 lavados, tales como en forros internos para calzados, materiales para colchones, materiales textiles domésticos, materiales de forraje, materiales textiles en el recinto interno de un vehículo automóvil, son concebibles unas mezclas a base de 0-50 % de sulfuro de zinc y 50-100 % de blanco de zinc.

Para unos usos con más de 5 lavados y para unos productos utilizados en el sector de exteriores son concebibles unas mezclas situadas entre 0 y 90 % de sulfuro de zinc y 10 - 100 % de blanco de zinc.

La velocidad de liberación y la permanencia frente al lavado se pueden ajustar mediante la relación del blanco de zinc al sulfuro de zinc.

Especialmente en el sector de exteriores se puede emplear de manera sobresaliente esta fibra, puesto que ella tiene una absorción eficaz de rayos UV por medio de los pigmentos de zinc.

Mediante la liberación a partir de los pigmentos de zinc se pueden producir no solamente unos materiales textiles a base de unas fibras puras de celulosa que contienen pigmentos de zinc, sino también unas mezclas comprendidas entre 1 y 100 %, de manera preferida entre 5 y 20 % de porción de las fibras conforme al invento en el material textil total. En este caso, es concebible y conveniente una proporción total de pigmentos de zinc en el material textil de 0,1 a 20 % en peso.

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo moldeado celulósico con un alto grado de blancura y unas propiedades antibacterianas, que contiene unos pigmentos que contienen zinc, caracterizado por que los pigmentos que contienen zinc, se componen de blanco de zinc, sulfuro de zinc o una mezcla de éstos, y porque por lo menos una parte del zinc de los pigmentos que contienen zinc se presenta en forma de zincatos y está fijada a la celulosa, con la condición de que la celulosa no ha de ser tratada previamente de manera enzimática con celulasas.
2. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que como pigmentos que contienen zinc, se utiliza una mezcla o unos cristales mixtos a base de blanco de zinc y sulfuro de zinc.
3. Cuerpo moldeado celulósico de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que los pigmentos que contienen zinc tienen un tamaño de partículas menor que 15 µm.
4. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción de los pigmentos que contienen zinc en el cuerpo moldeado es de 0,1 a 30 % en peso, de manera preferida de 1 a 25 % en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 20 % en peso, en cada caso referida al peso de la celulosa, y en el caso de unos usos en materiales de velo también mayor que 30 % en peso.
5. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que el efecto de los pigmentos de zinc sigue subsistiendo incluso después de 50 lavados.
6. Cuerpo moldeado de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la velocidad de liberación y la permanencia frente al lavado son determinadas por la relación del blanco de zinc al sulfuro de zinc.
7. Utilización de los cuerpos moldeados celulósicos funcionales con un alto grado de blancura, una tingibilidad no restringida, una absorción de rayos UV y un efecto bactericida permanente frente al lavado de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 hasta 6 en materiales textiles, velos y láminas funcionales.
8. Utilización de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizada por que los cuerpos moldeados que contienen pigmentos de zinc, son elaborados, en estado puro o en mezclas, para dar materiales textiles y objetos de uso diario.