

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 502 444**

51 Int. Cl.:

D01F 2/02 (2006.01)

D01F 1/10 (2006.01)

D06M 15/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2011 E 11708268 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2550383**

54 Título: **Uso de una fibra de celulosa**

30 Prioridad:

25.03.2010 EP 10157765

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

03.10.2014

73 Titular/es:

**LENZING AKTIENGESELLSCHAFT (100.0%)
Werkstrasse 2
4860 Lenzing, AT**

72 Inventor/es:

**REDLINGER, SIGRID y
KRONER, GERT**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 502 444 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

Uso de una fibra de celulosa

La invención se refiere al uso de fibras de celulosa modificadas con quitosano.

5 Por "fibras de celulosa modificadas con quitosano" se entienden para los fines de la presente invención fibras de celulosa, que contienen incorporado un quitosano y/o una sal de quitosano y/o presentan un quitosano y/o una sal de quitosano en la superficie. Las fibras que presentan quitosano (o una sal de quitosano) en la superficie se denominan a continuación también fibras "impregnadas con quitosano".

10 El quitosano se compone 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 diluidos y lejías), el quitosano, que es soluble en ácidos diluidos, metanol acuoso y glicerina, tiene una importancia bastante mayor.

15 Se conocen fibras de celulosa modificadas con quitosano (véase el documento AT 008 388 U2): pueden obtenerse comercialmente fibras de viscosa con quitina/quitosano incorporada/o, por ejemplo, con el nombre comercial Crabyon (empresa Omikenshi Co) y Chitopoly (empresa Fuji Spinning Co). Estas fibras se producen, por ejemplo, dispersando quitosano o quitosano acetilado en forma de polvo con un tamaño de grano inferior a 10 µm en una cantidad de desde el 0,5 hasta el 2% en peso en agua y añadiéndolo a la solución de hilatura de viscosa (documento US 5.320.903). Entonces se producen fibras según el procedimiento de viscosa o también polinósico convencional. Pueden obtenerse comercialmente calcetines para diabéticos, que contienen fibras del nombre comercial "Crabyon".

20 Procedimientos de producción adicionales para fibras de viscosa con incorporación de quitosano se describen en el documento US-A 5.756.111 (procesos de disolución anterior y posterior complejos a baja temperatura, para obtener disoluciones alcalinas de quitina-quitosano para la adición a la solución de viscosa), el documento US-A 5.622.666 (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 hilatura de viscosa) y los documentos PCT/FI90/00292 o FI 78127 (adición de quitosano microcristalino a la masa de hilatura).

En el documento DE 195 44 097 se describe un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados a partir de mezclas de polisacáridos mediante la disolución de celulosa y un segundo polisacárido en un disolvente de polisacárido orgánico, miscible con agua (preferiblemente NMMO), que también puede contener un segundo disolvente.

30 Además, en el documento KR-A 9614022 se describe la producción de fibras de quitina-celulosa, denominadas "quitulosa", disolviendo quitina y celulosa en un disolvente del grupo de dimetilimidazolina/LiCl, dicloroacetato/hidrocarburo clorado, dimetilacetamida/LiCl, N-metilpirrolidona/LiCl y produciendo hilos según el procedimiento de hilatura en húmedo.

35 En el documento EP-A 0 883 645 se reivindica entre otros la adición de quitosano a la disolución como compuesto modificado para aumentar la flexibilidad de envoltorios de alimentos. Los compuestos modificados deben ser miscibles con la disolución de celulosa/NMMO/agua.

El documento KR-A-2002036398 describe la incorporación de derivados de quitosano de producción compleja con grupos amonio cuaternario en fibras.

40 En el documento DE-A 100 07 794 se describe la producción de composiciones poliméricas, que comprenden un polímero biodegradable y un material a partir de plantas marinas y/o conchas de animales marinos así como la producción de cuerpos moldeados a partir de las mismas. También se reivindica la adición de material a partir de plantas marinas, animales marinos en forma de polvo, suspensión de polvo o forma líquida a la disolución de celulosa producida según el procedimiento de Lyocell.

45 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, págs. 1-47, informe n.º FKZ 95/NR 036 F) se describe que el quitosano se disuelve en ácidos orgánicos o inorgánicos diluidos y después se precipita en una disolución acuosa de NMMO. Se obtiene así una suspensión de cristales de quitosano finos en la disolución de celulosa, que entonces se somete a hilatura.

50 Procedimientos adicionales para la producción de fibras de celulosa modificadas con quitosano se describen en el documento WO 2004/007818, el documento WO 2009/092121 así como el documento PCT/AT2009/000334 (no publicado previamente).

El documento EP 1 243 688 describe el uso de nanopartículas de quitosano para la producción de fibras, hilos, géneros de punto y productos planiformes textiles. Por nanoquitosanos se entienden cuerpos sólidos aproximadamente esféricos, que presentan un diámetro medio en el intervalo de desde 10 hasta 300 nm y debido al

pequeño diámetro de partícula se depositan entre las fibrillas. La producción de nanoquitosanos tiene lugar mediante secado por pulverización, técnica de evaporación o reducción de presión de disoluciones supercríticas.

5 En el documento WO 01/32751 se describe un procedimiento para la producción de quitosano nanoparticulado para preparaciones cosméticas y farmacéuticas con diámetros de partícula de desde 10 hasta 1000 nm, en el que se aumenta el valor de pH de una disolución ácida acuosa de quitosano 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 polvos y dispersiones de quitosano microcristalino con diámetros de partícula de desde 0,1 hasta 50 μm , en la que se aumenta el valor de pH de una disolución ácida acuosa de quitosano hasta que se produce la precipitación del quitosano.

10 El documento WO 97/07266 describe el tratamiento de una fibra Lyocell con una disolución de quitosano al 0,5% en ácido acético.

El documento AT 8388 U describe el uso de una fibra de celulosa, que incorpora y/o presenta en la superficie de la fibra un quitosano o una sal de quitosano, en un material textil no tejido y/o producto higiénico absorbente.

Se conoce dotar a artículos textiles de principios activos funcionales, por ejemplo agentes cosméticos.

15 A las medidas propuestas en este caso pertenece introducir microcápsulas, que contienen un principio activo, en el artículo textil.

El documento WO 09/124686 A describe la modificación de un artículo textil con denominadas "microesferas", que a diferencia de las microcápsulas no se destruyen durante su utilización y se pretende que "recarguen" con el principio activo.

20 El documento DE 199 40 239 A describe un vendaje protector y/o curativo, en cuyo lado interior está fijada de manera intercambiable un recubrimiento terapéuticamente eficaz.

Artículos textiles adicionales tratados con principios activos o agentes cosméticos se describen por ejemplo en el documento US 2004/082239A, el documento WO 06/106546 A y el documento WO 06/068418 A.

25 Sin embargo, en los materiales textiles modificados de este modo propuestos hasta la fecha no se ha demostrado hasta la fecha un efecto realmente positivo o los materiales textiles presentan la desventaja de que la eficacia, es decir la funcionalidad del principio activo introducido debe restablecerse ("recargarse") regularmente.

30 A este respecto, pertenece al estado de la técnica, en el campo de la medicina o la cosmética, caracterizar el estado de la piel mediante los siguientes parámetros de medición: hidratación de la piel, pérdida transepidérmica de agua, elasticidad de la piel, perfil superficial de la piel, aspereza de la piel, profundidad de las arrugas, evaluación microscópica, valor de pH de la piel, frotis de la flora cutánea. Estos parámetros se miden, por ejemplo, para poder evaluar el efecto de un tratamiento cosmético.

En particular para los parámetros hidratación de la piel y pérdida transepidérmica de agua se establecen los siguientes intervalos para la evaluación del estado de la piel:

Hidratación de la piel en %	Estado de la piel
< 30%	muy seca
30 - 40%	seca
>40%	normal
> 60%	dañada por oclusión, hinchamiento de la capa córnea

Pérdida transepidérmica de agua $\text{g/m}^2/\text{h}$	
3 - 9	piel normal con función de barrera que funciona de manera normal
10 - 18	piel ligeramente dañada
> 25	piel dañada con función de barrera claramente dañada

35 A este respecto existe una necesidad especial en el campo de los materiales textiles que se llevan puestos cerca del cuerpo, en particular muy ajustados a la piel y con una cierta presión de carga sobre la piel, elásticos y dado el caso que también dan forma al cuerpo. Se conoce que los materiales textiles que se llevan cerca del cuerpo tienen influencia sobre los parámetros de la piel. Al cubrir la piel con materiales textiles, en condiciones de uso normales la hidratación de la piel tiende a disminuir y la pérdida transepidérmica de agua aumenta. Se conoce que los materiales textiles producidos a partir de fibras, que tienen una capacidad de absorción de agua/permeabilidad al vapor de agua reducida, como por ejemplo el poliéster, provocan una denominada oclusión. Esto significa el bloqueo de la evacuación de agua y calor a través de la piel y como consecuencia el hinchamiento de la capa córnea, con lo que si bien se aumenta la hidratación de la piel, sin embargo al mismo tiempo se altera la función de barrera de la piel y aumenta la pérdida transepidérmica de agua. Este efecto conduce incluso en piel inicialmente sana a un daño (dermatosis por irritación) y en piel ya dañada o seca este efecto es aún mayor. De manera ideal, un material textil

cerca del cuerpo de manera muy ajustada no debe tener ninguna influencia negativa sobre los parámetros de la piel mencionados anteriormente.

5 La presente invención se plantea el objetivo de poner a disposición un artículo textil elástico que durante su utilización se encuentra en contacto con la piel de un mamífero vivo, y concretamente con una presión p de $0,001 \text{ N/cm}^2 \leq p < 0,24 \text{ N/cm}^2$, y que ejerza una influencia positiva sobre la piel, en particular sobre parámetros como por ejemplo hidratación de la piel y pérdida transepidérmica de agua.

Este objetivo se soluciona mediante el uso de una fibra de celulosa según la reivindicación 1.

10 Se ha demostrado sorprendentemente que mediante materiales textiles a partir de fibras de celulosa modificadas con quitosano no sólo no se produce ningún efecto negativo sobre los parámetros de la piel mencionados anteriormente, sino que más bien se influye incluso positivamente en estos parámetros. Se ha encontrado que en función del estado de partida de la piel sana al llevar puesto un material textil muy ajustado a la piel que presenta fibras de celulosa modificadas con quitosano, la pérdida transepidérmica de agua se mantiene igual o se reduce; esto manteniendo al mismo tiempo la hidratación de la piel y reduciendo la aspereza de la piel.

15 El mantenimiento de la micropelícula de hidratación natural sobre la piel debido a la presencia de las fibras de celulosa modificadas con quitosano provoca también que se conserve la elasticidad de la piel y se mejore el aspecto microscópico de la piel. Además, tampoco se influye negativamente en el estado de la flora cutánea.

En el caso de piel dañada se fomenta adicionalmente la nueva formación de células.

La medida de la presión ejercida por el artículo textil depende de la construcción textil o del tipo del material elástico utilizado.

20 Esta presión puede medirse basándose en los métodos de medición conocidos para las medias de compresión médicas, por ejemplo Deutsches Institut für Gütesicherung und Kennzeichnung Medical Compression Hosiery Quality Assurance RAL-GZ 387/1, comprobación en el aparato de medición HOSY (Instituto Hohenstein). Alternativamente puede medirse la presión también directamente en el ser humano con sensores de presión que pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo el sensor de almohadillas de presión Kikuhime de la empresa TT MediTrade ApS o sondas de presión piezorresistentes de tipo MCDM, fabricante MIPM Mammendorf.

25 En la tesis doctoral "Produktentwicklung für körpernahe Bekleidung unter Berücksichtigung der textilen Materialeigenschaften" de la ingeniera diplomada Tünde Kirstein, Facultad de Ingeniería Mecánica de la Universidad Técnica de Dresde, se describen propiedades adicionales de ropa que se lleva cerca del cuerpo así como métodos de medición.

30 Para la presión media p del artículo que está sobre la piel puede ser válido $0,01 \text{ N/cm}^2 \leq p$, preferiblemente $0,05 \text{ N/cm}^2 \leq p$, de manera especialmente preferible $0,1 \text{ N/cm}^2 \leq p$.

La fibra de celulosa usada según la invención es una fibra Lyocell.

35 El nombre genérico "Lyocell" se adjudicó por la BISFA (The International Bureau for the Standardisation of Man Made Fibres) y representa fibras de celulosa, que se producen a partir de disoluciones de celulosa en un disolvente orgánico. Preferiblemente, como disolventes se utilizan óxidos de amina terciaria, en particular N-óxido de N-metil-morfolina (NMMO). Un procedimiento para la producción de fibras Lyocell se describe por ejemplo en el documento US-A 4.246.221.

40 La fibra de celulosa es una fibra Lyocell con un contenido en quitosano de desde el 0,2% en peso hasta el 0,6% en peso. Concretamente, se ha comprobado que una fibra Lyocell ya con un contenido reducido de quitosano del 0,1% al 1% tiene un efecto cosmético y, tal como se describe en el documento PCT/AT2009/000334 (no publicado previamente), además también tiene un efecto de fomento de la cicatrización. Sin embargo, la influencia positiva sobre las células cutáneas disminuye de nuevo con un contenido en quitosano superior (en particular con contenidos de claramente más del 1% en peso). Por tanto, sorprendentemente, en el caso de una fibra Lyocell modificada con quitosano con un contenido reducido de desde el 0,1% en peso hasta el 1% en peso se produce un efecto sinérgico tanto con respecto al efecto cosmético, es decir en el tratamiento cosmético de la piel, como con respecto a la influencia positiva sobre las células cutáneas, por ejemplo para mejorar la cicatrización y reducción de la formación de cicatrices.

50 La fibra de celulosa modificada con quitosano puede producirse preferiblemente según uno de los procedimientos descritos en el documento WO 2004/007818, el documento WO 2009/092121 así como el documento PCT/AT2009/000334 (no publicado previamente).

El documento PCT/AT2009/000334 describe un procedimiento para el tratamiento de un cuerpo moldeado celulósico, en el que el cuerpo moldeado se pone en contacto con una disolución ácida de un quitosano, y que está caracterizado porque el quitosano presenta un grado de desacetilación de al menos el 80%, un contenido en nitrógeno de al menos el 7% en peso, preferiblemente de al menos el 7,5% en peso, un peso molecular promedio M_w

(D) de desde 10 kDa hasta 1000 kDa, preferiblemente de 10 kDa a 160 kDa y una viscosidad en una disolución al 1% en peso en ácido acético al 1% en peso a 25°C de 1000 mPas o inferior, preferiblemente de 400 mPas o inferior, en particular preferiblemente de 200 mPas o inferior. Los cuerpos moldeados se encuentran en particular en forma de fibras y durante el tratamiento preferiblemente nunca en forma seca.

5 La fibra de celulosa modificada con quitosano puede encontrarse en mezcla con otras fibras como por ejemplo algodón, poliéster, elastano y poliamida. En el caso de artículos elásticos, es necesaria la adición de un material (de fibra) elástico.

El experto en la técnica conoce la producción de artículos elástico en particular en el campo textil.

10 El artículo puede tener una estructura de múltiples capas, debiendo estar prevista la fibra de celulosa modificada con quitosano en el lado del artículo que entra en contacto con la piel.

La presente invención se refiere también a un artículo textil elástico según la reivindicación 3.

Las realizaciones anteriores con respecto a detalles del artículo y de la fibra de celulosa que debe usarse también son válidas para el artículo según la invención.

15 La presente invención se refiere además al uso del artículo según la invención para el tratamiento cosmético de la piel así como para la cicatrización y reducción de la formación de cicatrices.

Ejemplos:

20 Cuatro sujetos llevaron puesto durante una semana al menos 10 horas durante la noche mangas muy ajustadas a medida, que cubrían el brazo desde la muñeca hasta por encima del codo y ejercían una presión media de 0,02 N/cm². El último día, estas mangas no se quitaron, sino que no se retiraron hasta la medición. No se lavaron las mangas entre su uso. Los sujetos no podían echarse crema en los antebrazos y lavarlos sólo con agua. Se hizo en cada caso una comparación derecha/izquierda. La región de medición era el lado interno del antebrazo.

Materiales usados: género de punto liso de poliéster (PES) o fibra Lyocell (marca "Tencel") o fibra Lyocell "Tencel C" (= fibra Lyocell con un recubrimiento con un 0,4% de quitosano).

	Izquierda	Derecha
Sujeto 1	Tencel	Tencel C
Sujeto 2	Tencel	Tencel C
Sujeto 3	PES	Tencel

25 Antes del ensayo de uso se midieron la hidratación de la piel y la pérdida transepidérmica de agua = PTEA. La medición tuvo lugar tras 30 min de aclimatación a 24°C / el 50% de humedad del aire. Además se realizó un frotis de flora cutánea en el lado interno del antebrazo.

Tras el ensayo de uso se quita la manga en la cámara de acondicionamiento y tras una aclimatación de 30 minutos se miden la hidratación de la piel y la PTEA así como se realiza un frotis de flora cutánea en el lado interno del antebrazo.

30 **Resultados:**

Sujeto 1	Tencel	% de modificación	Tencel C	% de modificación
Valor de partida de PTEA	11,95 g/m2/h		16,03 g/m2/h	
PTEA tras 7 días	14,39 g/m2/h	+20,4%	14,44 g/m2/h	-20%
Hidratación de la piel	43,6%		36,1%	
Hidratación de la piel tras 7 días	38,5%	-11,7%	34,3%	-4,9%

Sujeto 2	Tencel	% de modificación	Tencel C	% de modificación
Valor de partida de PTEA	10,28		11,38	
PTEA tras 7 días	11,77	+14,5%	11,65	0%
Hidratación de la piel	32,8		37,6	
Hidratación de la piel tras 7 días	24,6	-25%	30,5	-18,8%

Sujeto 3	Poliéster	% de modificación	Tencel	% de modificación
Valor de partida de PTEA	4,86		5,57	

ES 2 502 444 T3

PTEA tras 7 días	7,3	+50%	6,23	+11,8%
Hidratación de la piel	35		34,4	
Hidratación de la piel tras 7 días	37,5	+7,1%	32,2	-6,3%

REIVINDICACIONES

1. Uso de una fibra de celulosa, que contiene incorporado un quitosano y/o una sal de quitosano y/o presenta un quitosano y/o una sal de quitosano en la superficie, para la producción de un artículo textil elástico que durante su utilización se encuentra en contacto con la piel de un mamífero vivo con una presión media p de $0,001 \text{ N/cm}^2 \leq p < 0,24 \text{ N/cm}^2$, seleccionado del grupo compuesto por corsés, ropa de cama, sábanas, prendas de dormir como por ejemplo pijamas o camisones, ropa interior, calcetines, reposacabezas, *leggings*, pantalones vaqueros, camisetas, antifaces para dormir, prendas de vestir que dan forma al cuerpo, plantillas, vendajes, vendas de gasa y elásticas, vendajes de contención y vendajes tubulares de malla, estando prevista la fibra de celulosa en al menos una parte de aquellos puntos del artículo que durante su utilización están en contacto con la piel, y siendo la fibra de celulosa una fibra Lyocell con un contenido en quitosano de desde el 0,2% en peso hasta el 0,6% en peso.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque para la presión media p del artículo que está sobre la piel es válido $0,01 \text{ N/cm}^2 \leq p$, preferiblemente $0,05 \text{ N/cm}^2 \leq p$, de manera especialmente preferible $0,1 \text{ N/cm}^2 \leq p$.
3. Artículo textil elástico seleccionado del grupo compuesto por corsés, ropa de cama, sábanas, prendas de dormir como por ejemplo pijamas o camisones, ropa interior, calcetines, reposacabezas, *leggings*, pantalones vaqueros, camisetas, antifaces para dormir, prendas de vestir que dan forma al cuerpo, plantillas, vendajes, vendas de gasa y elásticas, vendajes de contención y vendajes tubulares de malla para estar en contacto con la piel de un mamífero vivo con una presión media p con $0,001 \text{ N/cm}^2 \leq p < 0,24 \text{ N/cm}^2$, que contiene en al menos una parte de aquellos puntos del artículo, que durante su utilización están en contacto con la piel, una fibra de celulosa que contiene incorporado un quitosano y/o una sal de quitosano y/o presenta un quitosano y/o una sal de quitosano en la superficie, siendo la fibra de celulosa una fibra Lyocell con un contenido en quitosano de desde el 0,2% en peso hasta el 0,6% en peso.
4. Artículo según la reivindicación 3, caracterizado porque para la presión media p del artículo que está sobre la piel es válido $0,01 \text{ N/cm}^2 \leq p$, preferiblemente $0,05 \text{ N/cm}^2 \leq p$, de manera especialmente preferible $0,1 \text{ N/cm}^2 \leq p$.
5. Uso de un artículo según una de las reivindicaciones 3 ó 4 para el tratamiento cosmético de la piel.
6. Uso de un artículo según una de las reivindicaciones 3 ó 4 para la cicatrización y reducción de la formación de cicatrices.