

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 611 104**

51 Int. Cl.:

D06M 15/03 (2006.01)

A61K 8/73 (2006.01)

D06M 101/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2009 PCT/AT2009/000334**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.03.2010 WO10031091**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2009 E 09775616 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.10.2016 EP 2329074**

54 Título: **Procedimiento para el tratamiento de cuerpos moldeados celulósicos**

30 Prioridad:

22.09.2008 AT 14712008

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

04.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**REDLINGER, SIGRID;
RICHARDT, WERNER y
FIRGO, HEINRICH**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 611 104 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

Procedimiento para el tratamiento de cuerpos moldeados celulósicos

La invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de un cuerpo moldeado celulósico, en particular de fibras de celulosa para aplicaciones textiles o telas no tejidas.

- 5 En particular, la invención se refiere a un procedimiento para modificar las propiedades de cuerpos moldeados celulósicos por medio de quitosano.

10 La quitina y el quitosano son polímeros naturales, biodegradables, no tóxicos, no alergénicos, bioactivos y biocompatibles y su estructura es similar a la de 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 con respecto a las posibilidades de uso de quitina ha aumentado enormemente en los últimos años, dado que se observa como la segunda mayor fuente de recursos de polisacáridos naturales junto a la celulosa.

15 El quitosano está constituido por 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 diluidas) el quitosano, que es soluble en ácidos diluidos, metanol acuoso y glicerina, tiene una importancia muy superior.

Los campos de aplicación 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 sector de la alimentación como aditivo para productos alimenticios y conservante, en agricultura para la conservación de semillas, en sistemas de alcantarillado como floculantes y agentes quelantes con metales pesados.

- 20 No obstante, para la mayor parte de los campos de aplicación se debe llevar a cabo una modificación de la quitina/el quitosano para mejorar la solubilidad en sistemas acuosos.

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

- la producción de fibras de quitosano al 100 % o la producción de "fibras artificiales" con incorporación de quitosano
- 25 - el acabado y el recubrimiento de fibras textiles,
- coadyuvantes de proceso para la industria textil.

30 Las fibras de quitosano se usan en el sector de la medicina, por ejemplo como apósito para heridas e hilos para suturas quirúrgicas debido a las propiedades antibacterianas y la inhibición del crecimiento de gérmenes patógenos. La quitina o el quitosano se pueden degradar de forma enzimática o hidrolítica por medio de fermentos endógenos y, por lo tanto, son fibras reabsorbibles. El efecto de estos polímeros naturales en la cicatrización consiste en la liberación gradual de N-acetilglucosamina, la organización de mucopolisacáridos del colágeno, así como la influencia positiva en el crecimiento de tejidos en el transcurso de la cicatrización (documentos EP 0 077 098, US 4309534, JP81/112937, JP84/116418 y numerosos documentos más).

35 No obstante, la desventaja de fibras de quitosano al 100 % es que poseen una resistencia reducida en seco (fibras de quitosano de la empresa Innovative Technology Ltd., Winsford, Inglaterra: título 0,25 tex; resistencia de fibras condicionada 9 cN/tex, alargamiento de fibras condicionado 12,4 %; fibras de quitosano de la empresa Korea Chitosan Co LTD: resistencia de fibras condicionada 15 cN/tex, alargamiento de fibras condicionado 26 %), son extremadamente frágiles y la resistencia en húmedo es solo el 30 % de la resistencia en seco. A este respecto, o se mezclan las fibras de quitosano 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.

40 Las fibras de viscosa con quitina/quitosano incorporado (en adelante: "fibras de viscosa con quitosano incorporado") están comercialmente disponibles, por ejemplo, con las denominaciones comerciales Crabyon (Compañía Omikenshi Co) y Chitopoly (Compañía 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 del 0,5 al 2 % en peso en agua y añadiéndolo a la solución de hilado de viscosa (documento US 5.320.903). A continuación se producen fibras de viscosa según el procedimiento habitual o, también por el polinómico convencional.

45 Se describen otros procedimientos de fabricación de fibras de viscosa con quitosano incorporado en el documento US-A 5.756.111 (procesos complicados antes y después de la disolución a baja temperatura, para obtener soluciones alcalinas de quitina-quitosano para su 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 hilado de viscosa) y los documentos PCT/FI90/00292 o FI 78127 (adición de quitosano microcristalino a la masa de hilado).

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

5 Las fibras de viscosa con quitosano incorporado tienen una afinidad por colorantes aumentada, una capacidad de retención de agua aumentada, propiedades antifúngicas y de inhibición del olor, pero también la conocida reducida resistencia en húmedo de las fibras de viscosa. Dado que el quitosano inhibe el crecimiento de las bacterias nocivas para la piel y elimina efectos alérgicos, los tejidos de Chitopoly, por ejemplo, son particularmente adecuados para pacientes de dermatitis.

10 La desventaja de todos los procedimientos descritos consiste en que las fibras obtenidas de este modo contienen las partículas de quitosano más finas, dado que el quitosano no es soluble en la masa de hilado.

15 La aglomeración secundaria del quitosano en la masa de hilado o la distribución no homogénea producen un deterioro de las propiedades de hilado, siendo el hilado de fibras con títulos reducidos extremadamente difícil. Por este motivo tampoco se puede aumentar la cantidad de quitosano incorporado, dado que con ello se produciría inmediatamente una pérdida en los datos textiles o se producirían durante el hilado numerosas roturas de hilos. 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 complejas etapas adicionales.

20 Para garantizar el efecto del quitosano en el producto final se debe incorporar, además, una cantidad de al menos aproximadamente el 10 % en peso de quitosano en las fibras, dado 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 es eficaz.

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

25 En el documento DE 195 44 097 se describe un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados constituidos por mezclas de polisacáridos mediante disolución de celulosa y un segundo polisacárido en un disolvente 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 fabricación de fibras de quitina-celulosa, llamadas "quitulosa", en la que quitina y celulosa se disuelven en un disolvente del grupo dimetilimidazolina/LiCl, dicloroacetato/hidrocarburo clorado, dimetilacetamida/LiCl, N-metilpirrolidona/LiCl y después del proceso de hilado en húmedo se producen hilos. En las reivindicaciones no se menciona NMMO.

En el documento EP-A 0 883 645 se reivindica, entre otras cosas, la adición de quitosano a la solución como compuesto modificado para aumentar la elasticidad de envoltorios para productos alimentarios. 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 producidos de forma complicada.

40 En el documento DE-A 100 07 794 se describe la producción de composiciones poliméricas que comprenden un polímero biodegradable y un material producido a partir 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 producido a partir de plantas marinas, animales marinos en forma de polvo, suspensión en polvo o forma líquida a la solución de celulosa producida según el procedimiento de lyocell. Además, el material se puede añadir también después o durante el triturado de la celulosa seca, así como en cada etapa del proceso de producción. A pesar de la adición de los aditivos, las fibras muestran las mismas propiedades mecánicas textiles que sin aditivos. En los ejemplos solo se describen fibras de lyocell que han incorporado polvo de algas marrones, mezclándose para la producción de la masa de hilado el polvo de algas marrones, NMMO y celulosa y estabilizador y calentándose a 94 °C.

50 Además, en el informe final "Erzeugnisse aus Polysaccharidverbunden" (Taeger, E.; Kramer, H.; Meister, F.; Vorwerg, W.; Radosta, S; TITK – Thüringisches Institut für Textil und Kunststoff-Forschung, 1997, S.1-47, Informe N° 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 cristallitos finos incluso 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 reducida (con quitosano al 10 %, resistencia de fibras condicionada 19,4 cN/tex, alargamiento de fibras condicionado 11,5 %).

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 a un precursor de la misma.

5 Como alternativa a la incorporación existe la posibilidad de suministrar quitosano a la superficie textil en el transcurso de la producción. La aplicación de quitosano a fibras ya producidas o a artículos textiles que contienen las mismas también se denominará en adelante "impregnación". No obstante, un problema fundamental de la misma consiste, a este respecto, en que el quitosano aplicado de este modo no se fija y se elimina por lavado de forma relativamente rápida, por lo que se pierden los efectos positivos.

10 Para evitar 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. Por nanoquitosanos se entienden cuerpos sólidos aproximadamente esféricos que presentan un diámetro promedio en un intervalo de 10 a 300 nm y debido al pequeño diámetro de partícula se pueden introducir entre las fibrillas. La producción de nanoquitosanos se realiza mediante secado por pulverización, una técnica de evaporación o la despresurización de soluciones supercríticas.

15 En el documento WO 01/32751 se describe un procedimiento para la producción de quitosano en nanopartículas para preparaciones cosméticas y farmacéuticas con un diámetro de partícula de 10 a 100 nm, en el que el valor del pH de una solución de quitosano ácida acuosa se eleva 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 de 0,1 a 50 μm , en la que el valor de pH de una solución de quitosano ácida acuosa se eleva hasta el nivel en el que se produce la precipitación del
20 quitosano.

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

25 En el documento WO 2004/007818 además de la incorporación de un polímero de quitosonio en fibras de lyocell también se describe el tratamiento de fibras de lyocell nunca secadas con la solución o la suspensión de un polímero de quitosonio. Se ha demostrado que este procedimiento solo es adecuado para el tratamiento de fibras de lyocell nunca secadas. El término "nunca secadas" significa a este respecto el estado de una fibra recién hilada que no se ha sometido aún a ninguna etapa de secado.

Un tratamiento de tipos de fibras diferentes de las fibras de lyocell en el estado nunca secado (por ejemplo fibras de modal o fibras de viscosa) no es posible con el procedimiento según el documento WO 2004/007818.

30 En la solicitud de patente austriaca A 82/2008 (sin prepublicar) se describe un procedimiento en el que se pone en contacto un cuerpo moldeado celulósico con una dispersión alcalina que contiene partículas de quitosano sin disolver.

35 El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el tratamiento de cuerpos moldeados celulósicos que no presente los problemas anteriormente mencionados de la incorporación de quitosano en fibras y que sea adecuado para distintos tipos de fibras de celulosa tanto en estado secado como en estado nunca secado. El quitosano se debe fijar especialmente en la superficie de fibra 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 incluso después de una serie de lavados domésticos.

40 Este objetivo se logra con un procedimiento para el tratamiento de un cuerpo moldeado celulósico, en el que se pone en contacto el cuerpo moldeado con una solución ácida de un quitosano y que está caracterizado porque el quitosano presenta un grado de desacetilación de al menos el 80 %, un contenido de nitrógeno de al menos el 7 % en peso, preferiblemente de al menos el 7,5 % en peso, un peso molecular promedio en peso M_w (D) de 10 kDa a 1000 kDa, preferiblemente de 10 kDa a 160 kDa y una viscosidad en solución 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, de modo particularmente preferido
45 de 200 mPas o inferior.

Se ha mostrado, sorprendentemente, que es posible una aplicación constante de quitosano a la superficie del cuerpo moldeado celulósico si el cuerpo moldeado se trata con una solución ácida que contenga el quitosano especificado anteriormente. En particular, se ha descubierto una correlación sorprendente entre la viscosidad de quitosano en solución ácida y la cantidad de revestimiento que puede lograrse mediante el tratamiento del cuerpo
50 moldeado: Cuando menor sea la viscosidad de un quitosano en solución ácida, mayor será (y de hecho claramente mayor) la cantidad de revestimiento que puede lograrse sobre el cuerpo moldeado.

Con ello pueden lograrse cantidades de revestimiento suficientes con una incorporación comparativamente reducida de quitosano.

55 La expresión "solución de un quitosano" significa que el quitosano está presente en forma totalmente disuelta. Esta expresión no excluye, sin embargo, la presencia de otros componentes, dado el caso sin disolver, en el líquido de tratamiento.

Para su uso en el procedimiento según la invención son adecuados quitosanos con una viscosidad de una solución al 1 % en una solución de ácido acético al 1 % a 25 °C de 1000 mPas o inferior, preferiblemente de 400 mPas o inferior, de modo particularmente preferido de 200 mPas o inferior, medida con un viscosímetro Brookfield a 30 rpm.

5 También desempeña un papel el grado de desacetilación del quitosano: cuanto mayor sea el grado de desacetilación, más adecuado será el quitosano para su uso en el procedimiento según la invención.

Los quitosanos adecuados pueden presentar, en particular, una polidispersidad (relación de promedio en peso y promedio en número del peso molecular) de 2 a 4.

En la bibliografía no hay ninguna definición uniforme sobre la diferenciación entre quitina y quitosano.

10 Para los fines de la presente invención el término "quitina" quiere decir un polímero de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa unido mediante un enlace β -1,4 con un grado de desacetilación del 0 %. Además, para los fines de la presente invención el término "quitosano" significa un polímero de 2-acetamido-2-desoxi-D-glucosa unido mediante enlaces β -1,4 al menos parcialmente desacetilado.

15 El procedimiento según la invención, en comparación con los procedimientos conocidos para la incorporación de quitosano, presenta 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.

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

25 El procedimiento según la invención tiene la ventaja frente al procedimiento descrito en el documento WO 2004/007818 de que la impregnación con una solución ácida de un polímero de quitosonio descrita en el mismo no funciona para el tratamiento de fibras de viscosa, de modal o polinósicas nunca secadas con posterior vaporización. Se obtienen a este respecto solo contenidos de quitosano extremadamente pequeños y la realización de este procedimiento no es posible sin la remodelación de instalaciones existentes.

Además el procedimiento según la invención es más económico que el procedimiento descrito en el documento WO 2004/007818, ya que se pueden usar preferiblemente tipos de quitosano más baratos (véase más adelante).

Según una forma de realización preferente del procedimiento según la invención, el contenido de partículas de quitosano en la solución es del 0,1 al 10 % en peso, de modo particularmente preferido del 1 al 4 % en peso.

30 Los cuerpos moldeados tratados según la invención se encuentran preferiblemente en forma de fibras. Las fibras pueden ser, en particular fibras de lyocell, fibras de modal, fibras polinósicas y/o fibras de viscosa.

35 El nombre genérico "lyocell" fue asignado por la BISFA (La Oficina Internacional para la Normalización de Fibras Artificiales) y se refiere a fibras de celulosa que se producen a partir de soluciones de celulosa en un disolvente orgánico. Preferiblemente se usan como disolventes óxidos de aminas terciarias, especialmente N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO). Se describe un procedimiento para la fabricación de fibras de lyocell, por ejemplo, en el documento US-A 4.246.221.

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.

40 Las fibras de modal son fibras de celulosa que, según la definición de la BISFA, se caracterizan por una resistencia a la rotura en húmedo elevada y un módulo en húmedo elevado (la fuerza que se necesita para alargar una fibra en estado húmedo el 5 %).

Las fibras pueden encontrarse ya en el tratamiento con la solución de quitosano en forma secada, en particular como componente de un artículo textil, preferiblemente de un hilo, un material tejido, un género de punto, una prenda de vestir fabricada a partir de los mismos, o un artículo no tejido.

45 Por fibras "ya secadas" se entiende fibras que se han sometido ya en el transcurso de un procedimiento de producción al menos a una etapa de secado.

50 Preferiblemente las fibras pueden estar presentes, no obstante, en forma nunca secada. Una fibra se define "nunca secada" si en transcurso de su proceso de producción no se ha sometido aún a ninguna etapa de secado. Las fibras pueden estar presentes en particular en forma de una tela no tejida de fibras, tal como se produce en el procedimiento de producción de fibras discontinuas de lyocell, de viscosa, de modal y polinósicas como producto intermedio.

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, de viscosa, de modal o polinósicas. Hasta la fecha no ha sido posible un tratamiento con quitosano de fibras de viscosa, de modal o polinósicas nunca secadas durante el proceso de producción de estas fibras.

5 Las fibras pueden presentar antes del tratamiento una humedad residual del 50 % al 500 %.

Después del tratamiento con la solución de quitosano se puede someter al cuerpo moldeado a un tratamiento con vapor caliente. Con ello se puede lograr una fijación adicional del quitosano en la superficie del cuerpo moldeado.

Para producir la solución se disuelve preferiblemente quitosano en un ácido inorgánico u orgánico.

10 El ácido se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en ácidos mono-, di- y tricarboxílicos con 1 a 30 átomos de C, preferiblemente ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido oxálico, así como mezclas de los mismos.

Se ha demostrado que la cantidad de ácido necesaria para la disolución de quitosano depende del grado de desacetilación.

15 La cantidad de ácido necesaria para la disolución del quitosano se calcula en función del grado de desacetilación del quitosano usado del modo siguiente:

Tabla 1

Grado de desacetilación de quitosano en %	Mol de ácido por g de quitosano
80 %	0,00493
85 %	0,00525
90 %	0,00555
95 %	0,00586
100 %	0,00617

20 Para la producción de la solución de quitosano se añaden a la cantidad correspondiente de quitosano con agitación la cantidad de ácido necesaria descrita anteriormente y agua y se agita hasta que se obtenga una solución transparente.

25 La solución de quitosano obtenida de este modo puede ponerse en contacto, por ejemplo, para el tratamiento en continuo con una tela no tejida de fibra de celulosa regenerada inicialmente húmedo que se ha ajustado a una humedad definida del 50 % al 500 % mediante compresión. La tela no tejida puede empaparse, por ejemplo, mediante pulverización. Por este motivo puede usarse, por ejemplo, sin necesidad de una remodelación de las instalaciones de producción existentes, en instalaciones para la producción de fibras de viscosa y fibras de modal el denominado campo de blanqueo.

Después de la impregnación se puede comprimir la tela no tejida hasta una humedad definida del 50 %-500 % y el licor de tratamiento obtenido por compresión se recicla al ciclo de impregnación.

30 Después, la tela no tejida se trata con vapor caliente y un posterior lavado neutro o sin tratamiento con vapor caliente, se da un lavado neutro, se aviva y seca.

La determinación de la cantidad de revestimiento de quitosano se realiza mediante medición del contenido de nitrógeno por medio de un analizador de nitrógeno LECO FP 328 S mediante combustión de la muestra. Por medio de tinción FITC (isotiocianato de fluoresceína) de las fibras y posterior investigación por medio del microscopio de fluorescencia de las fibras puede observarse la distribución de quitosano en la superficie de las fibras.

35 En otra forma de realización preferida el cuerpo moldeado se somete antes o después del secado a un tratamiento con un agente de reticulación.

40 La presente invención se refiere también a un cuerpo moldeado obtenible mediante el procedimiento según la invención. El cuerpo moldeado según la invención presenta un contenido de quitosano con las especificaciones indicadas anteriormente, en el que el quitosano está distribuido esencialmente totalmente en la superficie del cuerpo moldeado (y no está presente también en una cantidad esencial también en el interior del cuerpo moldeado).

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

Una característica del cuerpo moldeado obtenible mediante el procedimiento según la invención consiste en que el quitosano está distribuido en forma de película en la superficie del cuerpo moldeado.

El cuerpo moldeado según la invención presenta preferiblemente un contenido de quitosano del 0,1 % en peso y superior, preferiblemente del 0,2 % en peso al 1 % en peso, de modo particularmente preferido del 0,4 al 0,6 % en peso. Se ha demostrado que se logra, en particular, un buen efecto antibacteriano del cuerpo moldeado según la invención ya a cantidades de revestimiento reducidas a partir de 0,1 % en peso.

5 La presente invención se refiere también al uso de un cuerpo moldeado según la invención como producto antibacteriano, como producto inhibidor del olor, como producto cicatrizante, hemostático y promotor de la coagulación de la sangre, en productos no tejidos y/o como fibras de relleno. Los campos de aplicación preferentes de las fibras de celulosa regeneradas que contienen quitosano según la invención comprenden, debido a sus propiedades antibacterianas suaves, inhibidoras del olor y respetuosas con la piel, productos textiles que se llevan próximos al cuerpo tales como, por ejemplo, ropa interior o calcetines, productos textiles para personas con la piel sensible (neurodermatitis), ropas de cama y productos textiles domésticos. Como fibra de relleno puede usarse la fibra según la invención tanto sola como también en mezclas con otras fibras, tales como, por ejemplo, algodón, fibras de poliéster y fibras de celulosa sin modificar (por ejemplo fibras de lyocell).

15 En particular se ha descubierto que las fibras de celulosa regeneradas según la invención proporcionan ya un efecto antibacteriano significativo a partir de una cantidad de revestimiento de quitosano del 0,1 % en el Ensayo del Matraz en Agitación y que promueven la proliferación celular en la epidermis en regeneración (analizadas en el modelo de cicatrización ex-vivo en porcinos).

20 Por lo tanto, la presente invención se refiere en otro aspecto también a un cuerpo moldeado según la invención, en particular con un contenido de quitosano del 0,2 % en peso al 1 % en peso, para su uso específico como producto cicatrizante, en particular como promotor de la proliferación celular en la epidermis en regeneración. A continuación se explicará la invención con más detalle por medio de ejemplos y dibujos.

A este respecto, la figura 1 muestra las cantidades de revestimiento de quitosano obtenidas sobre las diferentes fibras de celulosa usando el procedimiento según la invención, en función de la viscosidad del quitosano usado.

EJEMPLOS

25 Ejemplo 1:

Se usaron los tipos de quitosano siguientes para el tratamiento de fibras de celulosa:

Tabla 2

Empresa	Tipo	Nº de lote	Viscosidad mPas	Grado de desacetilación %
Primex	ChitoClear cg110	TM2881	159	82
Primex	ChitoClear cg110	TM3013	108	80
Primex	ChitoClear cg110	TM3089	58	81
Primex	ChitoClear cg10	TM2963	19	81
Primex	ChitoClear fg95LV	TM3091	15	96
Primex	ChitoClearfg95ULV	TM2875	9	85
Heppe	85/200/A1		200	85
Heppe	85/400/A1		400	85
Heppe	90/10/A1		6	90

30 A partir de estos tipos de quitosano se produjo en cada caso una solución de quitosano al 1 % en peso en ácido láctico acuoso. La cantidad usada en cada caso de ácido láctico se estableció según la tabla 1 anterior en función del grado de desacetilación del quitosano usado.

Muestras de fibras usadas:

Fibra de lyocell de 1,3 dtex, lavada exenta de NMMO, nunca secada

Fibra de modal de 1,3 dtex, sin blanquear, nunca secada

35 Fibra de viscosa de 1,3 dtex, sin blanquear, nunca secada

Forma de proceder en el tratamiento de fibras:

Las fibras nunca secadas se impregnan 5 min a temperatura ambiente en una relación de licor de 1:10 con la solución de quitosano correspondiente, se comprimen a 100 kPa, después se vaporizan 5 min a 100 °C /100 % de humedad relativa, se lavan y se secan a 60 °C.

40 Los resultados de los ensayos se resumen en la tabla siguiente.

Tabla 3

Tipo de quitosano Nº de lote de quitosano	Cantidad de revestimiento de quitosano en % en peso		
	Lyocell	Modal	Viscosa
TM2881	0,34	0,25	0,27
TM3013	0,30	0,23	0,25
TM3089	0,33	0,21	0,22
TM2963	0,42	0,25	0,33
TM3091	0,41	0,26	0,36
TM2875	0,53	0,32	0,38
85/200/A1	0,31	0,24	0,28
85/400/A1	0,26	—	—
90/10/A1	0,66	0,65	0,63

Todas las muestras de fibras producidas se sometieron a un tratamiento con agua caliente en la relación de licor 1:20 durante 40 min a 90 °C. Se demostró, a este respecto, que los revestimientos de quitosano eran permanentes.

- 5 La determinación de la cantidad de revestimiento de quitosano sobre la fibra se realiza mediante medición del contenido de N (analizador de nitrógeno LECO FP 328 S) mediante combustión de la muestra.

Se llevó a cabo una tinción FITC (isotiocianato de fluoresceína) de las fibras y una investigación posterior por medio de microscopio de fluorescencia de las fibras para analizar la distribución de quitosano en la superficie de las fibras.

- 10 En la tabla siguiente se puede observar con claridad en los tres tipos de fibras que, en el caso de la misma concentración en % en peso de quitosano, cuando menor sea la viscosidad de la solución, mayor será la cantidad de revestimiento de quitosano producido. Además, las cantidades de revestimiento de quitosano más elevadas se producen en la fibra de lyocell, dado que esta presenta en el estado húmedo inicial de forma evidente un sistema de poros con más accesibilidad.

Tabla 4

Viscosidad de quitosano al 1 % en ácido acético mPa	Cantidad de revestimiento de quitosano en % en peso		
	Lyocell	Modal	Viscosa
400	0,26	Sin analizar	Sin analizar
200	0,31	0,24	0,28
159	0,34	0,25	0,27
108	0,30	0,23	0,25
58	0,33	0,21	0,22
19	0,42	0,25	0,33
15	0,41	0,26	0,36
9	0,53	0,32	0,38
6	0,66	0,42	0,47

15

Esta correlación se representa gráficamente en la figura 1.

Ejemplo 2 – Producción de una fibra de lyocell en el ensayo de producción

Se trató una fibra de lyocell con un título de 1,3 dtex y 38 mm de longitud de corte con quitosano.

- 20 La fibra de lyocell producida según las indicaciones del documento WO 93/19230 nunca secada se impregnó, se vaporizó, se lavó, se avivó y se secó según el procedimiento descrito en el ejemplo 1 con solución de quitosano en ácido láctico al 1 % en peso (tipo de quitosano: TM2875, véase la tabla 1) en una relación de licor de 1:20 a una cantidad de revestimiento de referencia del 0,4 % en peso de quitosano. A partir de las fibras producidas de este modo se hilaron hilos Nº 50 y se procesaron para producir una superficie textil (tejido tricotado de jersey individual) que presentaba un 0,45 % de cantidad de revestimiento de quitosano.

- 25 Estas muestras tricotadas se analizaron en comparación con algodón blanqueado y una fibra de lyocell sin tratar con quitosano en el modelo de cicatrización en porcinos ex-vivo en la Clínica Universitaria de Hamburgo Eppendorf, Laboratorio de Biología Celular, sobre la porción de células proliferativas en el borde de la herida en la epidermis en regeneración y en la epidermis no implicada. Se encontraron significativamente más células proliferativas en el borde de la herida y, como tendencia, más células proliferativas en la epidermis en regeneración en el caso de la
30 fibra que contiene quitosano que en el caso de la fibra de lyocell y de algodón sin tratar.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el tratamiento de un cuerpo moldeado celulósico, en el que se pone en contacto el cuerpo moldeado con una solución ácida de un quitosano, caracterizado porque el quitosano presenta un grado de desacetilación de al menos el 80 %, un contenido de nitrógeno de al menos el 7 % en peso, preferiblemente de al menos el 7,5 % en peso, un peso molecular promedio en peso M_w (D) de 10 kDa a 1000 kDa, preferiblemente de 10 kDa a 160 kDa y una viscosidad en solución 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, de modo particularmente preferido de 200 mPas o inferior.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido de quitosano en la solución es del 0,1 al 10 % en peso, preferiblemente del 1 al 4 % en peso.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el cuerpo moldeado está presente en forma de fibras.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque las fibras son fibras de lyocell, fibras de modal, fibras polinósicas y/o fibras de viscosa.
- 15 5. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, caracterizado porque las fibras en el tratamiento se encuentran ya en forma secada, en particular como componente de un artículo textil, preferiblemente de un hilo, un material tejido, un género de punto, una prenda de vestir fabricada a partir de los mismos, o un artículo no tejido.
6. Procedimiento según la reivindicación 3 o 4, caracterizado porque las fibras en el tratamiento están presentes en forma nunca secada.
- 20 7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque las fibras están presentes en forma de una tela no tejida de fibra.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 o 7, caracterizado porque las fibras antes del tratamiento presentan una humedad residual del 50 % al 500 %.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cuerpo moldeado después del tratamiento con la solución se somete a un tratamiento con vapor caliente.
- 25 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la producción de la solución se disuelve quitosano en un ácido inorgánico u orgánico.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el ácido está seleccionado del grupo que consiste en ácidos mono-, di- y tricarbónicos con 1 a 30 átomos de C, preferiblemente ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido cítrico, ácido oxálico, así como mezclas de los mismos.
- 30 12. Cuerpo moldeado obtenible mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Cuerpo moldeado según la reivindicación 12 en forma de fibras, preferiblemente fibras de lyocell, fibras de modal, fibras polinósicas y/o fibras de viscosa.
14. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizado por un contenido en quitosano del 0,1 % en peso y superior, preferiblemente del 0,2 % en peso al 1 % en peso, de modo particularmente preferido del 0,4 al 0,6 % en peso.
- 35 15. Uso de un cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 12 a 14 como producto antibacteriano, como producto inhibidor del olor, como producto cicatrizante, hemostático y promotor de la coagulación de la sangre, en productos no tejidos y/o como fibra de relleno.
- 40 16. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 12 a 14, en particular con un contenido de quitosano del 0,2 % en peso al 1 % en peso, para su uso específico como producto cicatrizante, en particular promotor de la proliferación celular en la epidermis en regeneración.

FIG. 1

